

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-239912

(43)Date of publication of application : 30.08.1994

(51)Int.Cl.

C08F 4/28

(21)Application number : 05-029486

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 18.02.1993

(72)Inventor : TOBA TAKETO
TAKEI KAZUO
MATSUNAGA TOSHIKI
IKEUCHI HIROYUKI
TAMURA FUMIHIDE

(54) PRODUCTION OF POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polymer, excellent in yield, simplicity and low production cost properties, having hydroxyl groups at both terminals useful as a raw material for polyurethanes, etc., by polymerizing a vinylic monomer using hydrogen peroxide and a hydrogen peroxide decomposition accelerator.

CONSTITUTION: (A) A vinylic monomer such as (meth)acrylic acid is polymerized by using (B) hydrogen peroxide and (C) a hydrogen peroxide decomposition accelerator, preferably a sulfonic acid compound, an inorganic acid, an onium salt or a heterocyclic amine to afford the objective polymer having hydroxyl groups at both terminals. Furthermore, amphiphatic compounds such as (cyclic) ethers or esters are preferably used in addition to the components (A), (B) and (C) to provide the objective polymer.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-239912

(43) 公開日 平成6年(1994)8月30日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/28	MEM	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願平5-29486	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)2月18日	(72) 発明者	鳥羽 健人 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内
		(72) 発明者	竹井 一男 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内
		(72) 発明者	松永 俊明 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 有極性のものも含めた幅広いビニル系単量体から、両末端に水酸基を有する重合体を容易かつ安価に効率良く得ることができる方法を提供する。

【構成】 過酸化水素 (b) を用い、ビニル系単量体 (a) の重合を行う際、さらに過酸化水素分解促進剤 (c) および／または両親媒性化合物 (d) を用いるとともに、前記4者 (a)、(b)、(c)、(d) 以外の成分は実質的に用いないようにする。

(2)

特開平6-239912

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビニル系単量体（a）の重合を、過酸化水素（b）を用いて行う方法において、さらに過酸化水素分解促進剤（c）を用いるとともに、前記3者（a）、（b）、（c）以外の成分は実質的に用いないことを特徴とする重合体の製造方法。

【請求項2】 ビニル系単量体（a）の重合を、過酸化水素（b）を用いて行う方法において、さらに両親媒性化合物（d）を用いるとともに、前記3者（a）、（b）、（d）以外の成分は実質的に用いないことを特徴とする重合体の製造方法。

【請求項3】 ビニル系単量体（a）の重合を、過酸化水素（b）を用いて行う方法において、さらに過酸化水素分解促進剤（c）と両親媒性化合物（d）を用いるとともに、前記4者（a）、（b）、（c）、（d）以外の成分は実質的に用いないことを特徴とする重合体の製造方法。

【請求項4】 過酸化水素分解促進剤（c）が、スルホン化合物、無機酸、オニウム塩および複素環アミンからなる群の中から選ばれた少なくとも1種である請求項1または3記載の重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、それ自身、各種官能基と反応可能な水酸基を両末端に有する有用な重合体を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 両末端に水酸基を有する重合体は、上記末端の水酸基を適当な方法で反応させることによって、容易に他の官能基との変換が可能であり、また、上記末端の水酸基の反応性を利用し、この水酸基を適当な方法で反応させることによって高分子量化および/または網状化し、その結果、強度、耐熱性、耐候性、耐久性など種々の良好な物性を有する高分子化合物となる。

【0003】 両末端に水酸基を有する、この重合体は、両末端に水酸基を有するという特徴を発揮することによって、たとえば、下記のような大きな利点を持つ。ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂などの各種樹脂原料（架橋剤等）として用いた場合、材料の物性を損なう未反応物がないため、すべての重合体が確実に樹脂架橋構造の中に組み込まれる。

【0004】 水酸基、カルボキシ基、アミノ基、重合性不飽和基などの官能基を有するビニル系単量体を共重合することにより側鎖に官能基を導入した重合体（以下、官能基含有ビニル系単量体共重合体と略す）は、これを用いて反応させた場合、その末端が樹脂（架橋）構造に組み込まれない遊び部分（自由端）となるが、両末端に水酸基を有する重合体では、このようなことが起こらない。

【0005】 官能基含有ビニル系単量体共重合体に比べ

2

て、官能基間距離のばらつきが極めて小さいので、反応点（架橋点）間距離がほぼ一定となり、均一な樹脂（架橋）構造をつくる。官能基含有ビニル系単量体共重合体では、平均官能基数が2.0のものを作り、これと、2官能性の鎖延長剤とを反応させて、熱可塑性ポリマーを合成しようとしても、合成法に由来する理由で、3官能以上の重合体も統計的に含まれてしまうため、大部分が熱硬化性ポリマーとなって、熱可塑性ポリマーを合成することができない。一方、3官能以上の重合体を含まない、両末端に水酸基を有する重合体では、鎖延長した熱可塑性ポリマーを容易に合成することができる。

【0006】 このような両末端に水酸基を有する重合体は、上記の利点を生かすことによって、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂などの各種樹脂、各種ブロックポリマー等の各種樹脂の原料あるいは添加剤として、または、重合体のままで、塗料（粉体、ハイソリッド、低温硬化等）、弾性壁材、塗膜防水材料、粘着剤、床材、粘着性付与剤、接着剤、バインダー（磁気記録媒体、インキバインダー、鋳物バインダー、焼成レンガバインダー、グラフト材、マイクロカプセル、グラスファイバーサイジング等）、シーリング材、ウレタンフォーム（硬質、半硬質、軟質）、ウレタンRIM、UV・EB硬化樹脂、熱硬化型エラストマー、マイクロセルラー、繊維加工剤、可塑剤、吸音材料、制振材料、界面活性剤、ゲルコート剤、人工大理石用樹脂、人工大理石用耐衝撃性付与剤、インキ用樹脂、フィルム（ラミネート接着剤、保護フィルム等）、合わせガラス用樹脂、反応性希釈剤、各種成型材料、弾性繊維、人工皮革、合成皮革等の用途に非常に有用である。

【0007】 従来、前記の用途に用いられる水酸基を有する重合体としては、水酸基を側鎖に有するビニル系単量体の共重合体、末端に水酸基を有するポリエーテル、ポリエステル、ポリブタジエン、ポリカーボネートなどが挙げられる。まず、水酸基を側鎖に有するビニル系単量体の共重合体は、水酸基を有する単量体と、水酸基を有しない単量体とのランダムなラジカル重合で作られるので、水酸基を有しない共重合体の副生を抑えにくく、これを避けようとする共重合体中の水酸基含有量を多くする必要があり、また、1分子中の水酸基の数にばらつきがあった。そのため、水酸基と反応性を有する多官能性化合物と反応させた場合、反応しない共重合体が残ってしまう、反応点間の距離に大きなばらつきがある、反応後の架橋体構造に直接関与しないあそび鎖の部分が出てしまう、反応に関与しない水酸基が残ってしまうなどの原因により十分に伸びがあり（曲げ加工性がよく）かつ強靱な重合体を得られない。他方、末端に水酸基を有するポリエーテル、ポリエステル、ポリブタジエンなどは、重合体末端に水酸基を有するため、水酸基を側鎖に有するビニル系単量体の共重合体のような欠点は少ないものの、ポリエーテルの場合には主鎖中のエーテ

(3)

特開平6-239912

3

ル結合、ポリエステルの場合は主鎖中のエステル結合、ポリブタジエンの場合には主鎖中の不飽和二重結合のために、耐候性、耐水性や耐熱性などがよくないという欠点を有している。

【0008】以上のように、現在のところ、前記用途の原料として、また、各種樹脂添加剤およびその原料等として用いられる水酸基を有する重合体で、強靱さ、伸び（曲げ加工性）、耐候性、耐水性などすべての要求性能を満たすものはない。このような問題は、両末端に水酸基を有するビニル系重合体により解決されと考えられるが、以下にも記すように、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル等の有極性ビニル系単量体も含めた幅広いビニル系単量体から両末端に水酸基を有する重合体を工業的に製造する方法は、まだ確立されていないのが現状である。

【0009】末端に水酸基を有するビニル系重合体の製造方法としては、例えば、2-メルカプトエタノールなどを連鎖移動剤として用いて重合体の片末端に水酸基を1個導入するとともにメタクリル酸2-ヒドロキシエチル等との共重合で重合体分子中に水酸基を平均もう1個導入することにより、末端に水酸基を有する重合体を得る方法がある。

【0010】しかし、この方法では、重合体1分子あたり平均2個の水酸基が導入されるものの、平均2個の水酸基のうちの1個が重合体の片末端に導入されるだけであり、もう1個の水酸基は、末端ではなく、主鎖の途中に導入される。また、共重合によりもう1個の水酸基を導入するため、重合体1分子あたりの合計の水酸基数には、1個のものや3個以上のものなど分布（ばらつき）が見られるとともに、水酸基間距離にも広い分布ができる。そのため、得られた重合体は、前述したような、両末端に水酸基を有する重合体の長所をほとんど発揮することができない。しかも、メルカプタン化合物の添加によって、重合が極端に遅くなり重合率が上がらなかったり、残存メルカプタンの臭気が残ったりするという問題もあった。

【0011】両末端に水酸基を有するビニル系重合体の製造方法としては、たとえば、下記(i)～(iii)に示したように、各種開始剤や連鎖移動剤等の存在下でビニル系単量体をラジカル重合させる方法がある。

(i) 水酸基を有する開始剤を用いてスチレンまたはブタジエンを重合させることにより、両末端に水酸基を有する重合体を得る方法（「J. Polym. Sci., Part A1」誌、第9巻、第2029頁、1971年刊を参照）。

【0012】(ii) 水酸基を有する、ジチオカーバメートまたはチウラムジスルフィドを開始剤として用いて熱重合または光重合させる方法によるか、あるいは、上記ジチオカーバメートまたはチウラムジスルフィドを連鎖移動剤として用いるとともに過酸化水素などを開始剤

4

として用いて重合させることにより、両末端に水酸基を有する重合体を得る方法（特開昭61-271306号公報参照）。

【0013】(iii) 両末端に水酸基を有する、ジスルフィド、トリスルフィドなどを連鎖移動剤として用いた重合により、両末端に水酸基を有する重合体を得る方法（特開昭54-47782号公報参照）。しかし、上述の、両末端に水酸基を有する重合体の製造法(i)～(iii)には、以下のように、それぞれ欠点があり、数多くの種類のビニル系単量体から、両末端に水酸基を有する重合体を確実に、安価で簡便に、かつ、工業的に合成するのは容易ではない。

【0014】まず、(i)の方法では、使用できるビニル系単量体がブタジエンやスチレンに限られ、アクリル酸エステル類やメタクリル酸エステル類等の有極性のビニル系単量体を使用できないという問題があった。次に、(ii)のように、水酸基を有する、ジチオカーバメートまたはチウラムジスルフィドを開始剤として使用する重合方法、および、(iii)のように、水酸基を有するジスルフィド類等を連鎖移動剤として使用する重合方法は、開始剤または連鎖移動剤として使用される上記イオウ化合物が不安定で取り扱いにくい、生成重合体の着色が見られる等の欠点があった。

【0015】そこで、開始剤として過酸化水素を用いると、生成重合体の着色が防げると考えられる。しかし、前記(ii)の方法のように、過酸化水素を前記イオウ化合物等の連鎖移動剤と併用すると、やはり、生成重合体が着色する等の問題が生じ、好ましくない。したがって、連鎖移動剤と併用しない過酸化水素開始剤系が望まれる。

【0016】実際に、過酸化水素を用い、ポリ（メタ）アクリレート末端に水酸基を導入する方法が知られており、たとえば、下記(iv)、(v)の方法がある。

(iv) 過酸化水素水、硫酸第一鉄、相間移動触媒（臭化セチルトリメチルアンモニウム）および硫酸(0.01N)を用い、メタクリル酸メチルまたはアクリル酸メチルの重合をエマルジョン重合法で行うことにより、末端に水酸基を有する重合体を得る方法〔「J. Polym. Sci.」誌、第1巻、第237頁、第466頁、1946年刊（筆者：J. H. Baxendale およびM. G. Evans）を参照〕。

【0017】(v) 過酸化水素およびメタノールを用い、メタクリル酸メチルの重合を常温での紫外線（波長253.7nm）照射下で行うことにより、両末端に水酸基を有する、メタクリル酸メチルの重合体を得る方法（特開昭51-126238号公報、および、「Makromol. Chem.」誌の第177巻、第3139～3157頁、1976年刊を参照）。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】ところが、前述した、

(4)

特開平6-239912

5

過酸化水素を用いる (iv)、(v) の方法には、以下の問題点があった。(iv) の方法が記載されている前記文献では、両末端に水酸基を導入するための素反応を仮定し、粘度、単量体濃度、過酸化水素初期濃度から求めた関係式が成立することから、両末端に水酸基が導入できたと結論付けている。さらに、得られた重合体については、末端水酸基数の算出等の分析を何ら行っていない。

【0019】(v) の方法により得られる重合体は、無水酢酸のピリジン溶液によりエステル化し、その過剰の試薬を水酸化カリウム溶液で滴定するというアセチル化法により求めた平均末端水酸基数が1.2以下と低いものである。このように、(iv)、(v) の方法では、過酸化水素を用いているものの、テレケリックポリマーの1種である、両末端に水酸基を有する重合体は、実際には、得られないか、あるいは、不十分なものしか得られない。

【0020】以上のように、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル等の有極性ビニル系単量体も含めた幅広いビニル系単量体から両末端に水酸基を有する重合体を工業的に製造する方法は、まだ確立されていないのが現状である。このような事情に鑑み、この発明は、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル等の有極性のビニル系単量体も含めた幅広いビニル系単量体から、両末端に水酸基を有する重合体を、確実に、安価で簡便に、しかも効率良く得ることができる方法を提供することを課題とする。

【0021】

【課題を解決するための手段】過酸化水素を用いた前記従来の重合方法では、重合体の両末端に確実に効率良く水酸基を導入できない。その理由は、有機溶媒等の溶媒が共存するため、この溶媒への連鎖移動が起きるとともに、過酸化水素単独ではOHラジカルを選択的に発生させる効率が悪いからである。そのため、両末端に水酸基を有する重合体得られないと考えられる。

【0022】そこで、発明者らは、過酸化水素存在下でのビニル系単量体の重合を、溶媒を実質的に使用せずに行うとともに、その際、過酸化水素からのOHラジカルの発生の効率を大幅に向上するような触媒として過酸化水素分解促進剤、および/または、過酸化水素とビニル系単量体との接触面積を増やす化合物として両親媒性化合物を用いることを考え、検討を重ねたところ、この方法によれば、有極性のビニル系単量体も含めた幅広いビニル系単量体から、両末端に水酸基を有する重合体を工業的に製造することが可能になることを実験で確認して、この発明を完成した。

【0023】したがって、この発明にかかる、重合体の製造方法は、ビニル系単量体(a)の重合を、過酸化水素(b)を用いて行う方法において、さらに過酸化水素分解促進剤(c)および/または両親媒性化合物(d)

6

を用いるとともに、前記4者(a)、(b)、(c)、(d)以外の成分は実質的に用いないことを特徴とする。

【0024】ここで、この製造方法により得られる重合体は、両末端に水酸基を有する重合体である(以下、この重合体を「重合体A」と称することがある)。以下では、まず、この発明にかかる、重合体の製造方法について説明する。この発明で用いられるビニル系単量体(a)としては、従来公知のビニル系単量体であれば特に制限はないが、たとえば、(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアシルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル類；(メタ)アクリル酸ベンジルなどの(メタ)アクリル酸アリールエステル類；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、4-メタクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、メタクリル酸2-スルホエチルナトリウム塩などのような、(メタ)アクリル酸の置換基含有アルキルエステル類；(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物などの(メタ)アクリル酸誘導体類；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；スチレン、α-メチルスチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸およびそのナトリウム塩などの芳香族ビニル系単量体；(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロプロチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロオクチル、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸トリパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロプロチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル、パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなどのフッ素含有ビニル系単量体；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのトリアルキルオキシシリル基含有ビニル系単

(5)

特開平6-239912

7

量体類； γ -（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシランなどのケイ素含有ビニル系単量体類；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド誘導体；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル基含有ビニル系単量体類；アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド基含有ビニル系単量体類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどのビニルエステル類；エチレン、プロピレンなどのアルケン類；ブタジエン、イソプレンなどのジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、アリルクロライド、アリルアルコールなどが挙げられる。これらは、1種だけを用いてもよいし、あるいは、複数種を併用してもよい。

【0025】上にみたように、この発明において用いられるビニル系単量体（a）は、分子中に水酸基、カルボキシル基、アミノ基、重合性不飽和基などの官能基を有する場合があってもよいのである。特に、比較的高い架橋密度が必要となる場合、たとえば、塗料用途などでは官能基を有するビニル系単量体を若干量併用することが、かえって好ましい。官能基を有するビニル系単量体の使用量は、特に限定されないが、たとえば、水酸基を有するビニル系単量体の場合、使用するビニル系単量体（a）の全量に対して、水酸基を有するビニル系単量体が、1～50重量%であることが好ましく、5～30重量%であることがさらに好ましい。

【0026】また、カルボキシル基を有するビニル系単量体が、0.5～25重量%であることが好ましく、1～10重量%であることがさらに好ましい。ビニル系単量体（a）は、前述のように、従来公知のビニル系単量体であれば特に制限はないが、たとえば、透明性、耐候性、耐水性などが必要な場合には、（メタ）アクリル酸系単量体を主成分とすることが好ましい。この場合、ビニル系単量体（a）全体に対して、（メタ）アクリル酸系単量体が40重量%以上含まれていることが好ましい。

【0027】また、つや、塗膜の硬さなどが必要な場合には、芳香族ビニル系単量体を用いることが好ましい。この場合、ビニル系単量体（a）全体に対して、芳香族ビニル系単量体が40重量%以上含まれていることが好ましい。また、撥水性、撥油性、耐汚染性などが必要な場合には、フッ素含有ビニル系単量体を用いることが好ましい。この場合、ビニル系単量体（a）全体に対して、フッ素含有ビニル系単量体が10重量%以上含まれていることが好ましい。

【0028】また、無機材質との密着性、耐汚染性などが必要な場合には、ケイ素含有ビニル系単量体を用いることが好ましい。この場合、ビニル系単量体（a）全体

8

に対して、ケイ素含有ビニル系単量体が10重量%以上含まれていることが好ましい。この発明で用いられる過酸化水素（b）は、その工業的に入手可能な水溶液である過酸化水素水として使用することが可能である。過酸化水素（b）を過酸化水素水として使用する場合、それに含まれる水の量は、全成分量に対して10重量%以下程度になるようにする。

【0029】過酸化水素（b）自身の使用量は、目的とする重合体Aの分子量により自ずと決定されるが、一般的には、ビニル系単量体（a）に対して0.5～30重量%であることが好ましい。この発明では、ビニル系単量体（a）の重合を行う際、過酸化水素（b）とともに、過酸化水素分解促進剤（c）および両親媒性化合物（d）のうちのいずれか一方または両方を用いる。

【0030】この発明で使用される過酸化水素分解促進剤（c）は、過酸化水素（b）を選択的に分解してOHラジカルの発生を効率良く促進し、これにより重合を促進することのできる化合物である。ただし、この過酸化水素分解促進剤（c）は、過酸化水素の分解を促進する物質として一般に知られている全ての物質が使用できるわけではない。その理由は、過酸化水素分解促進剤（c）が過酸化水素を効率良くOHラジカルに分解して初めて、両末端に水酸基を有する重合体を効率良く合成することができるのであって、たとえば、水酸化ナトリウム等のように、過酸化水素の分解を促進しても、OHラジカルを発生させる効率が悪い物質を過酸化水素分解促進剤（c）として使用した場合、平均末端水酸基数の低い重合体しか得られないからである。

【0031】この発明で使用できる過酸化水素分解促進剤（c）としては、特に限定はされないが、たとえば、以下に述べる、スルホン酸化合物、無機酸、オニウム塩および複素環アミン等が挙げられる。スルホン酸化合物としては、特に限定はされないが、たとえば、ベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、クロルベンゼンスルホン酸、p-フェノールスルホン酸、1-ナフトール-4-スルホン酸、2-ナフトルアミン-6-スルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-フェノールスルホン酸等の芳香族スルホン酸；メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロピルスルホン酸、オクタンスルホン酸等の脂肪族スルホン酸等が挙げられる。これらの中でも、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸が好ましい。スルホン酸化合物の使用量により、得られる重合体Aの数平均分子量を変えることが可能である。

【0032】ただし、この発明の製造方法では、ベンゼンスルホン酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、m-ベンゼンジスルホン酸カリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等のような、スルホン酸

9

化合物の金属塩は用いない。スルホン酸化合物の金属塩を用いた場合、平均末端尿酸基数、および、後述の3官能イソシアネートによるゲル分率がともに低い重合体しか得られなくなるからである。

【0033】無機酸としては、特に限定はされないが、たとえば、塩酸、フッ化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、過塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸、過ヨウ素酸、硫酸、発煙硫酸、亜硫酸、硝酸、発煙硝酸、マンガン酸、過マンガン酸、クロム酸、重クロム酸、その他各種固体酸、および、塩化水素、フッ化水素等の気体の酸等が挙げられる。これらの中でも、塩酸、硫酸が好ましい。ただし、無機酸を水溶液の形で使用する場合、付随する水が、全成分量に対して10重量%以下程度になるようにする。

【0034】オニウム塩としては、特に限定はされないが、たとえば、塩化トリエチルベンジルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化トリエチルベンジルアンモニウム、塩化トリオクチルメチルアンモニウム、塩化トリブチルベンジルアンモニウム、塩化トリメチルベンジルアンモニウム、塩化N-ラウリルピリジニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、臭化トリメチルフェニルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラ-n-ブチルアンモニウム、テトラ-n-ブチルアンモニウム硫酸水素塩、N-ベンジルピコリニウムクロライド、ヨウ化テトラメチルアンモニウム、ヨウ化テトラ-n-ブチルアンモニウム、N-ラウリル-4-ピコリニウムクロライド等の4級アンモニウム塩；塩化テトラブチルホスホニウム、臭化テトラブチルホスホニウム等のホスホニウム塩；ヨウ化トリメチルスルホニウム、トリメチルスルホニウム4弗化ホウ素塩、メチルジフェニルスルホニウム4弗化ホウ素塩等のスルホニウム塩等が挙げられる。これらの中でも、テトラ-n-ブチルアンモニウム硫酸水素塩、臭化テトラブチルホスホニウム、トリメチルスルホニウム4弗化ホウ素塩、メチルジフェニルスルホニウム4弗化ホウ素塩が好ましい。オニウム塩による過酸化水素の分解促進効果は、オニウム塩の対イオンにより変化し、特に、アンモニウム塩の硫酸水素塩、ホスホニウム塩の臭化物、スルホニウム塩の4弗化ホウ素塩は、非常に有効である。

【0035】複素環アミンとしては、特に限定はされないが、たとえば、ピロール、インドール、カルバゾール、オキサゾール、チアゾール等のように窒素原子を1個含む5員環のピロール類；イミダゾール、ピラゾール等のように窒素原子を2個含む5員環のイミダゾール類；ピリジン、キノリン、イソキノリン等のように窒素原子を1個含む6員環のピリジン類；ニコチン、キニーネ等のアルカロイド類等が挙げられる。これらの中でも、ピリジン、インドール、カルバゾールが好ましい。

(6)

特開平6-239912

10

【0036】過酸化水素分解促進剤(c)は、1種のみを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。過酸化水素分解促進剤(c)の好ましい使用量は、全成分量に対して0.01~20.0重量%で、より好ましくは0.01~10.0重量%で、最も好ましくは0.01~5.0重量%である。その使用量が0.01重量%未満だと、分解促進剤としての効果が見られない。また、20.0重量%より多く使用しても、数平均分子量の大きな低下は見られず、しかも重合体が着色する、精製工程時、水による洗浄の際に分離しにくくなる、といった問題が生じる。

【0037】この発明で使用される両親媒性化合物(d)は、過酸化水素(b)とビニル系単量体(a)の両方に対して親和性を有し、過酸化水素(b)（通常は水溶液として用いられる）とビニル系単量体(a)との接触面積を増やすことにより、重合を促進することのできる化合物である。この両親媒性化合物(d)としては、特に限定はされないが、たとえば、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル等の鎖状エーテル類；メトキシエタノール、エトキシエタノール（エチルセロソルブとも言う）、ブトキシエタノール等のエチレングリコールモノエーテル類（セロソルブ類とも言う）；エチレングリコールジエチルエーテル等のエチレングリコールジエーテル類；酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸ブチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げられる。これらの中でも、ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル等の各種エーテル類；エチルセロソルブ等のセロソルブ類等が好ましい。

【0038】両親媒性化合物(d)は、1種のみを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。両親媒性化合物(d)の好ましい使用量は、全成分量に対して0.1~10.0重量%で、より好ましくは1.0~5.0重量%である。なお、過酸化水素分解促進剤(c)と両親媒性化合物(d)の両方を用いる場合、(c)が全成分量に対して0.01~20.0重量%、(d)が全成分量に対して0.1~10.0重量%で、それらの合計が全成分量に対して0.11~30.0重量%になるように、(c)と(d)を使用することが好ましい。

【0039】過酸化水素分解促進剤(c)と両親媒性化合物(d)の両方を用いた場合、反応系がより均一となり、分解促進剤(c)の単独使用の場合に比べて、生成する重合体Aの数平均分子量が低下するという効果がみられる。この発明の製造方法では、ビニル系単量体(a)、過酸化水素(b)、過酸化水素分解促進剤(c)、両親媒性化合物(d)以外のものを実質的に用いないようにする。

(7)

特開平6-239912

11

【0040】具体的には、ビニル系単量体(a)、過酸化水素(b)、過酸化水素分解促進剤(c)、両親媒性化合物(d)以外の成分(たとえば、水や溶剤等)の総量が全成分量に対して10重量%以下程度になるようにする。そして、(a)、(b)、(c)、(d)以外の成分が5重量%以下であることが好ましく、最も好ましくは、(a)、(b)、(c)、(d)以外の成分を全く用いないことである。

【0041】この発明で使用される重合容器(重合反応を行う反応器)は、一般的な槽型反応器やニーダーなどのバッチ式のものでもかまわないし、ピストンフローの管型タイプのもや、重合体の粘度によっては2軸押し出し機、連続式ニーダーなどの連続式のものを用いてもよい。また、セミバッチ式の反応器でも全く問題なく使用できるが、反応器内の各添加物の濃度比を管の途中で各添加物を加えることにより容易にコントロールできることや、滞留時間が一定であることおよび生産性がよい点などから、管型反応器、押し出し機や連続式ニーダーなどを用いることが好ましい。管型反応器、押し出し機および連続式ニーダーの使い分けについては、重合後低粘度のものは、管型反応器を、比較的高粘度のものは押し出し機や連続式ニーダーを用いることが好ましい。

【0042】管型反応器の構造については、特に制限はなく、単管型、多管型、また可動部のない混合器(ノリタケ・カンパニー社製や住友重機械工業(株)製など)など従来公知の管型反応器であれば利用することができるが、混合、熱交換効率などの点から、可動部を持たない混合器を用いた管型反応器を用いることが好ましい。同じく、押し出し機や連続式ニーダーについても、1軸式、2軸式など従来公知の押し出し機であれば利用することができるが、混合、熱交換効率などの点から、2軸式の押し出し機や連続式ニーダーを用いることが好ましい。

【0043】ただし、これらの装置の接液部は、好適な材質を選択すべきであり、一般的には、SUS316、304L、テフロン、アルミニウム、ガラスなどを挙げることができる。これらの中でも、テフロン、アルミニウム、ガラスが好ましく、テフロン、ガラスが最も好ましい。また、他の材質でも、適当な処理を施すことにより、テフロンやガラスと同様に使用することが可能である。

【0044】この発明では、反応は常圧で行うことが可能であるが、オートクレーブや押し出し機中などで加圧下において行うことも可能である。この発明の製造方法における重合温度についても、特に制限はなく、通常のラジカル重合が行われる、室温~200℃程度であれば、全く問題はない。この発明により製造される重合体Aの分子量は、特に限定されないが、末端に反応性を有する水酸基を有することに起因する特徴をより発揮させるためには、数平均分子量が500~100000であ

12

ることが好ましく、数平均分子量が1000~50000であることがより好ましい。

【0045】この発明により製造される重合体Aの平均末端水酸基数($F_n(OH)$)については、理想的には2.0であるが、1.8~2.0であれば、ほぼ理想的なものと同等の物性を発揮でき、非常に好ましい。少なくとも1.5であれば、かなり理想的なものに近い物性が発揮できる。このような理由で、この発明で得ようとする重合体Aの平均末端水酸基数($F_n(OH)$)は、1.5以上であればよい。

【0046】この発明の製造方法により得られる重合体Aは、その末端の水酸基を、従来公知の有機反応などを利用して容易に、ビニル基などの重合性不飽和基、カルボキシ基、アミノ基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシリル基、ヒドロシリル基、メルカプト基、オキサゾリン基、ラクトン基、アズラクトン基、エチニル基、マレイミド基、ホルミル基、臭素、塩素などの有用な末端官能基に変換することができる。

【0047】次に、この発明により製造される重合体Aを必須とする組成物について説明する。この組成物は、重合体Aと、水酸基と反応可能な官能基を1分子中に2個以上有する化合物(z)とを必須成分として含むものである。重合体Aは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、この組成物に含まれる重合体Aと化合物(z)との重量比(重合体A/化合物(z))は、特に限定はされないが、99.99/0.01~40/60であることが好ましく、99.9/0.1~60/40であることがより好ましい。

【0048】この組成物は、重合体Aに加えて、従来公知の水酸基を有する低分子化合物や従来公知の水酸基を有するポリマー(ポリマーポリオール、アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリオレフィンポリオール等)を含んでいてもよい。

【0049】上記水酸基と反応可能な官能基を1分子中に2個以上有する化合物(z)としては、特に限定はされないが、例えば、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物(e)、メチロール化メラミンおよびそのアルキルエーテル化物または低縮合物などのアミノプラスト樹脂(f)、多官能カルボン酸およびそのハロゲン化物などの1分子中に2個以上のカルボキシ基を有する化合物(g)などが挙げられる。

【0050】1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物(e)は、いわゆる、多官能イソシアネート化合物である。この多官能イソシアネート化合物(e)としては、従来公知のものをいずれも使用することができ、例えば、トリレンジイソシアネート(「TDI」とも言う)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(「MDI」とも言う)、ヘキサメチレンジイ

(8)

特開平6-239912

13

ソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；スミジュールN（住友バイエルウレタン社製）の如きビュレットポリイソシアネート化合物；デスモジュールIL、HL（バイエルA. G. 社製）、コロネートEH（日本ポリウレタン工業（株）製）の如きイソシアネート環を有するポリイソシアネート化合物；スミジュールL（住友バイエルウレタン（株）社製）の如きアダクトポリイソシアネート化合物、コロネートHL（日本ポリウレタン社製）の如きアダクトポリイソシアネート化合物等を挙げることができる。これらは、単独で使用し得るほか、2種以上を併用することもできる。また、ブロックイソシアネートを使用しても構わない。

【0051】重合体Aと、多官能イソシアネート化合物（e）とを含んでなる組成物のよりすぐれた耐候性を生かすためには、多官能イソシアネート化合物（e）としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、スミジュールN（住友バイエルウレタン社製）等の芳香環を有しないイソシアネート化合物を用いるのが好ましい。

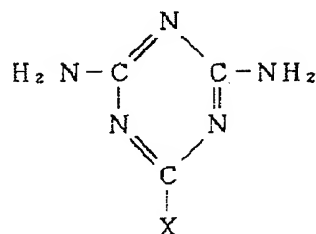
【0052】重合体Aと、多官能イソシアネート化合物（e）との配合比については、特に限定はされないが、たとえば、多官能イソシアネート化合物（e）が有するイソシアネート基と、重合体Aが有する水酸基との比率（NCO/OH（モル比））が0.5～1.5であることが好ましく、0.8～1.2であることがより好ましい。ただし、この組成物を、優れた耐候性が要求される用途に用いる場合は、NCO/OH=3.0程度までのモル比で用いることもある。

【0053】なお、この組成物中の成分である重合体Aと、多官能イソシアネート化合物（e）とのウレタン化反応を促進するために、必要に応じて、有機スズ化合物や第3級アミン等の公知の触媒を用いることは自由である。アミノプラスト樹脂（f）としては、特に限定はされないが、たとえば、下記一般式1で表されるトリアジン環含有化合物とホルムアルデヒドとの反応物（メチロール化物）、前記トリアジン環含有化合物とホルムアルデヒドとの低縮合物、これらの誘導体、さらに、尿素樹脂、および、尿素樹脂とホルムアルデヒドとの反応物（メチロール化物）、尿素樹脂とホルムアルデヒドとの低縮合物、これらの誘導体等が挙げられる。

【0054】

【化1】

14



【0055】上記一般式1で表されるトリアジン環含有化合物としては、特に限定はされないが、例えば、メラミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサンカルボグアナミン、メチルグアナミン、ビニルグアナミン等を挙げることができる。これらは、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。前記トリアジン環含有化合物とホルムアルデヒドとの反応物またはその誘導体としては、特に限定はされないが、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミンやテトラメトキシメチルベンゾグアナミン等が挙げられる。また、前記トリアジン環含有化合物とホルムアルデヒドとの低縮合物またはその誘導体としては、特に限定はされないが、例えば、前記トリアジン環含有化合物が、 $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ 結合および/または $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ 結合を介して数個結合した低縮合物やアルキルエーテル化ホルムアルデヒド樹脂（サイメル（三井サイアナミド（株）製））等が挙げられる。これらのアミノプラスト樹脂（f）は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0056】前に例を示したアミノプラスト樹脂（f）を合成する際に用いられる前記トリアジン環含有化合物とホルムアルデヒドとの比率は、使用される用途により異なるが、これらのトリアジン環含有化合物とホルムアルデヒドとのモル比（トリアジン環含有化合物/ホルムアルデヒド）が1～6の範囲であることが好ましく、1.5～4の範囲であることがより好ましい。

【0057】重合体Aと、化合物（z）としてアミノプラスト樹脂（f）とを必須成分として含む組成物における、重合体Aとアミノプラスト樹脂（f）との比率（重量比）は、95：5～50：50が好ましく、80：20～60：40がより好ましい。重合体Aとアミノプラスト樹脂（f）を必須成分とする、この組成物中に、反応を促進するためにパラトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の従来公知の触媒を用いることは自由である。

【0058】1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物（g）としては、特に限定はされないが、たとえば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フタル酸、無水フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸、マレイン酸、無水マレイン

(9)

特開平6-239912

15

酸、フマル酸、イタコン酸、ジフェン酸、ナフタレンジカルボン酸などの多官能カルボン酸またはその無水物、および、これらのハロゲン化物、カルボキシ基を複数個有するポリマーなどが挙げられる。化合物(g)は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。化合物(g)と、重合体A中の水酸基とのモル比(化合物(g)/重合体A中の水酸基)は、1~3であることが好ましく、1~2であることがより好ましい。

【0059】重合体Aと、水酸基と反応可能な官能基を1分子中に2個以上有する化合物(z)とを必須として含む組成物(以下、この組成物を単に「組成物A」と称することがある。)を塗料用組成物として用いる場合には、塗膜の硬度が要求されるため、ある程度の架橋密度が必要となる。そのため、塗料用途に用いられる重合体Aとしては、水酸基価が10~300程度のものが好ましい。すなわち、水酸基を有する単量体を共重合しない場合には、重合体Aの数平均分子量は、500~1200程度が好ましい。ただし、数平均分子量が1200より大きいものでも、水酸基を有する単量体を共重合することにより用いることができる。また、この組成物を塗料用組成物として用いる場合、重合体AのT_g(ガラス転移温度)としては、-30℃~100℃が好ましく、-10℃~60℃がより好ましい。用いるビニル系単量体(a)の種類と割合を調整することにより、希望のT_gを有する重合体Aを合成することができる。また、アミノプラスト樹脂(f)を用いる場合には、内部酸触媒として酸基含有ビニル系単量体を共重合することが好ましい。

【0060】組成物Aを塗料用組成物として用いる場合、重合体Aに加えて、従来公知の水酸基を有する低分子化合物や従来公知の水酸基を有するポリマー(ポリマーポリオール、アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリオレフィンポリオール等)、従来公知の塗料用樹脂等が含まれていてもよい。

【0061】組成物Aを粘着剤用組成物として用いる場合、重合体AのT_gは、-20℃以下であることが好ましく、また、その分子量(重量平均分子量)は、1000~1000000であることが好ましい。重量平均分子量がおよそ1000~10000程度の低分子量の重合体Aを、2官能イソシアネート化合物などとの組み合わせにより、基材に塗布後に、鎖延長させ、粘着剤として用いた場合、官能基を有するビニル系単量体を共重合させて得られた従来の重合体を用いた場合(通常、重量平均分子量が10000以上のものが用いられる)に比べて、粘着剤組成物の粘度が低く、そのため、溶剤の使用量が減らせる、作業性が良くなるなど、従来の粘着剤組成物にはなかった効果が得られる。また、基材との粘着性をより向上させるためには、酸基含有モノマーを

16

共重合することが好ましい。

【0062】組成物Aを粘着剤用組成物として用いる場合、この組成物中には、必要に応じて、従来公知の、粘着付与剤、可塑剤、充填剤および老化防止剤などの添加剤が含まれていてもよい。使用できる粘着付与剤としては、特に限定されないが、例えば、ロジン系、ロジンエステル系、ポリテルペン樹脂、クロマン-インデン樹脂、石油系樹脂およびテルペンフェノール樹脂などが挙げられる。可塑剤としては、特に限定はされないが、例えば、液状ポリブテン、鉱油、ラノリン、液状ポリイソブレンおよび液状ポリアクリレートなどを挙げることができる。充填剤としては、特に限定はされないが、例えば、亜鉛華、チタン白、炭酸カルシウム、クレ-および各種顔料などを挙げることができる。老化防止剤としては、特に限定はされないが、例えば、ゴム系酸化防止剤(フェノール系、アミン系)および金属ジチオカルバメートなどを挙げることができる。以上に挙げた粘着付与剤、可塑剤、充填剤および老化防止剤は、各々について、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0063】組成物Aを接着剤用組成物として用いる場合、重合体Aの分子量(重量平均分子量)は、1000~1000000であることが好ましい。この重合体Aを、従来公知のイソシアネート化合物などとの組み合わせる事により、一液型もしくは二液型接着剤として用いる事ができる。組成物Aを接着剤用組成物として用いる場合、この組成物中には、必要に応じて、従来公知の、ポリオール類(低分子量ポリオール類、高分子量ポリオール類)、粘着性付与剤、カップリング剤、撻変剤、無機充填剤および安定剤などの添加剤が含まれていてもよい。使用できるポリオール類としては、特に限定されないが、例えば、低分子量ポリオール類としてエチレングリコール(EGとも言う)、ジエチレングリコール(DEGとも言う)、ジプロピレングリコール(DPGとも言う)、1,4-ブタンジオール(1,4-BDとも言う)、1,6-ヘキサジオール(1,6-HDとも言う)、ネオペンチルグリコール(NPGとも言う)、トリメチロールプロパン(TMPとも言う)等が挙げられ、高分子量ポリオールとしてポリエーテルポリオール〔ポリエチレングリコール(PEGとも言う)、ポリプロピレングリコール(PPGとも言う)、エチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体(EO/PO共重合体とも言う)、ポリテトラメチレングリコール(PTEGとも言う)〕、ポリエステルポリオール、ひまし油、液状ポリブタジエン、エポキシ樹脂、ポリカーボネートジオール、ポリマーポリオール、ポリオレフィンポリオール、アクリルポリオール等が挙げられる。粘着性付与剤としては、特に限定されないが、例えば、テルペン樹脂、フェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジン樹脂、キシレン樹脂等を挙げることができ

(10)

特開平6-239912

17

る。カップリング剤としては、特に限定はされないが、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等が挙げられる。無機充填剤としては、特に限定はされないが、例えば、カーボンブラック、チタン白、炭酸カルシウム、クレーなどを挙げることができる。揺変剤としては、特に限定されないが、エアロジル、ディスパロン等が挙げられる。安定剤としては、特に限定はされないが、例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐加水分解安定剤などを挙げることができる。以上に挙げた、ポリオール類、粘着性付与剤、カップリング剤、揺変剤、無機充填剤および安定剤は、各々について、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0064】上記接着剤の用途としては、特に限定はされないが、例えば、食品包装用接着剤、靴・履物用接着剤、美粧紙用接着剤、木材用接着剤、構造用（自動車、浄化槽、住宅）接着剤、磁気テープバインダー、繊維加工用バインダー、繊維処理剤等が挙げられる。組成物Aをウレタンフォーム組成物として用いる場合、この組成物中には、必要に応じて、従来公知の、ポリオール類（この発明の製造方法により得られる重合体A以外の、低分子量ポリオール類、高分子量ポリオール類等）、ポリイソシアネート（例えば、TDI、MDI等）、触媒（例えば、アミン系、錫系等）、水、界面活性剤（例えば、シリコン系、非イオン系、イオン系等）、添加剤（例えば、難燃剤、抗微生物剤、着色剤、充填剤、安定剤等）、発泡助剤（例えば、ハロゲン化炭化水素など）などが含まれていてもよい。

【0065】組成物Aをシーリング材組成物として用いる場合、重合体Aの分子量（重量平均分子量）は、1000～1000000であることが好ましい。組成物Aをシーリング材組成物として用いる場合、この組成物中には、必要に応じて、従来公知の、ポリオール類（重合体A以外的高分子量ポリオール類等）、ポリイソシアネート（例えば、TDI、MDI等）、触媒（例えば、アミン系、錫系、鉛系等）、無機充填剤（例えば、炭酸カルシウム、タルク、クレー、シリカ、カーボンブラック、チタンホワイト等）、可塑剤（例えば、フタル酸ジオクチル（DOPとも言う）、フタル酸ジイソデシル（DIDPとも言う）、アジピン酸ジオクチル（DOAとも言う）等）、たれ止め剤（例えば、コロイド状シリカ、水添ひまし油、有機ペントナイト、表面処理炭酸カルシウムなど）、老化防止剤（例えば、ヒンダートフェノール類、ベンゾトリアゾール、ヒンダートアミン類等）、発泡抑制剤（例えば、脱水剤、炭酸ガス吸収剤等）などが含まれていてもよい。

【0066】なお、この発明の製造方法により得られる重合体Aの有する水酸基を、ヒドロキシシリル基やアルコキシシリル基、メルカプト基に変換した重合体をシーリング材組成物の必須成分として用いた場合、そのシーリング材組成物は、ウレタンとは異なる架橋システムを

18

持つシーリング材組成物となる。次に、この発明にかかる製造方法により製造された重合体Aを、水酸基と反応可能な官能基と重合性不飽和基との2種類の反応性基を1分子中に併せて有する化合物（h）と反応させて得られる、両末端に重合性不飽和基を有する重合体（以下、この重合体を「重合体B」と称することがある）について説明する。

【0067】この重合体Bを合成する際、重合体Aと反応させる、水酸基と反応可能な官能基と重合性不飽和基との2種類の反応性基を1分子中に併せて有する化合物（h）としては、特に限定はされないが、例えば、イソシアネート基、カルボキシ基、メチロール化されたトリアジン環などを有するビニル系単量体などが挙げられる。より具体的には、例えば、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、メタクリロイルイソシアネート、イソプロペニルジメチルベンジルイソシアネート、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸およびこれらのカルボキシ基のハロゲン化物、ビニルグアナミンのメチロール化物等が挙げられる。

【0068】また、この反応の際に、溶媒や従来公知の触媒を用いるのは自由である。この触媒の例としては、化合物（h）の有する官能基がイソシアネート基である場合には、トリエチルアミンなどの3級アミン類、ジブチルアミン、ジラウレートなどの有機化合物類などが、前記官能基がカルボキシ基または酸無水物基である場合には、トリエチルアミン、ピリジンなどのアミン化合物、硫酸などの無機酸、および、酢酸ナトリウムなどの有機酸アルカリ金属塩などが、前記官能基がトリアジン環のメチロール化物である場合には、ドデシルベンゼンスルホン酸などのスルホン酸類および他の弱酸などがそれぞれ挙げられる。

【0069】重合体Bを組成物の必須成分として用いる場合、この組成物に含まれるその他の成分としては、たとえば、1分子中に重合性不飽和基を1個有するビニル系単量体などが挙げられる。このビニル系単量体としては、特に制限はなく、従来公知のものを問題なく用いることができる。たとえば、両末端に水酸基を有する重合体Aを製造する際に用いられるビニル系単量体（a）は、すべて使用することができ、特に、スチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等が好ましい。上記組成物中には、必要に応じて、従来公知の重合開始剤が含まれていてもよい。また、重合を開始するエネルギー源としては、特に限定はされないが、例えば、光、EB、UV、放射線、熱などを用いることができる。

【0070】重合体Bと、上述した1分子中に重合性不飽和基を1個有するビニル系単量体とを必須成分として含む組成物の例としては、以下に詳しく述べるゲルコート樹脂組成物、人工大理石用樹脂組成物などが挙げられる。上記ゲルコート樹脂組成物は、必要に応じて、1分

(11)

特開平6-239912

19

子中に2個以上の重合性不飽和基を有する多官能ビニル系単量体をも含んでいてもよい。この多官能ビニル系単量体としては、特に限定されないが、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、メチレンビスアクリルアミド、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは、1種または2種以上の組合せで用いることができる。

【0071】前記ゲルコート樹脂組成物に含まれる重合体Bとビニル系単量体との重量比(重合体B/ビニル系単量体)は、特に制限はされないが、10/90~60/40が好ましく、20/80~50/50がより好ましい。この比が10/90より小さくなると、ゲルコート樹脂層の反応収縮が大きすぎるため、収縮ひずみが大きくなり、良好なコート表面が得られにくくなるからである。また、その比が60/40より大きくなると、ゲルコート樹脂組成物の粘度が高くなりすぎ、作業性が極端に落ちることが起こりやすくなるからである。

【0072】ゲルコート層の表面硬度を得るためには、本用途に用いられる重合体BのT_gおよびビニル系単量体のT_gは、いずれも20℃以上であることが好ましい。また、表面硬度を得るために架橋密度を上げる必要がある場合には、重合体Bの前駆体である重合体A中に、水酸基を有するビニル系単量体を共重合したり、前記多官能ビニル系単量体を50重量%以下の割合で用いたりすることが好ましい。

【0073】前記ゲルコート樹脂組成物には、必要に応じて、ハイドロキノン、カテコール、2,6-ジターシャリーブチルパラクレゾール等の重合禁止剤が加えられ、通常、一般的に用いられるラジカル重合開始剤、特に有機過酸化物開始剤などによって硬化させられる。有機過酸化物開始剤を用いた場合には、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸鉄などの各種還元性金属塩、アミン類やメルカプタン類の様な還元性化合物などの硬化促進剤を併用してもよい。

【0074】前記ゲルコート樹脂組成物には、また、必要に応じて、染料、可塑剤、紫外線吸収剤などの他、シリカ、アスベスト粉、水素化ヒマシ油、脂肪酸アミド等の従来公知の撹拌剤、充填剤、安定剤、消泡剤、レベリング剤等の各種添加剤を配合することができる。前記人工大理石用樹脂組成物には、必要に応じて、1分子中に2個以上の重合性不飽和基を有する多官能ビニル系単量体や、充填剤、硬化剤、熱可塑性ポリマーなどの添加剤

20

などを添加することは自由である。

【0075】人工大理石用樹脂組成物に必要な応じて添加される多官能ビニル系単量体としては、特に限定はされないが、たとえば、前述のゲルコート樹脂組成物に含有されてもよい多官能ビニル系単量体は、すべて使用することができる。多官能ビニル系単量体の添加量は、特に限定されないが、重合体B、1分子中に重合性不飽和基を1個有するビニル系単量体および多官能ビニル系単量体の合計量に対して40重量%以下が好ましい。多官能ビニル系単量体の添加量が40重量%を超えると、得られる人工大理石が硬くてもろいものとなり望ましくないからである。

【0076】人工大理石用樹脂組成物に必要な応じて添加される充填剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、シリカ、石英、アルミナ、ジルコニア、ガラスパウダー、ガラス繊維、大理石、石灰岩、輝石、角閃石、砂岩、花こう岩、玄武岩などの天然砕石、不飽和ポリエステル樹脂、熱硬化型アクリル樹脂およびメラミン樹脂などの合成樹脂の破砕物などが挙げられる。充填剤の添加量は、特に限定されないが、重合体B、1分子中に重合性不飽和基を1個有するビニル系単量体および多官能ビニル系単量体の合計量に対して100~800重量%が好ましい。この添加量が100重量%未満であると、耐熱性や難燃性が不十分となる場合があり、また、800重量%を超えると、重合体B、1分子中に重合性不飽和基を1個有するビニル系単量体および多官能ビニル系単量体への充填材の分散性が不十分となったり、成型硬化時の流動性が損なわれて均一な人工大理石が得られなかったりすることがある。

【0077】人工大理石用樹脂組成物に必要な応じて添加される硬化剤としては、特に限定はされないが、例えば、ベンゾイルパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシオクトエート等が挙げられる。中でもプレス成形用として好ましいのは、クラックを生じずに透明性の良い硬化物を与える、中・高温硬化剤の*t*-ブチルパーオキシオクトエートやベンゾイルパーオキシドである。また、中・低温硬化剤は、単独もしくは硬化促進剤と組み合わせて有機アミンや多価金属の塩類とともに用いられるが、注型用として好ましいのは、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(パーカドックスPX-16、日本化薬(株)製)である。

【0078】人工大理石用樹脂組成物に必要な応じて添加される熱可塑性ポリマーとしては、特に限定はされないが、例えば、ポリメタクリル酸メチル等の(メタ)アクリル系ポリマー、(メタ)アクリレートースチレン共

(12)

特開平6-239912

21

重合体、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、スチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリブタジエン、ポリエチレン、ポリカプロラクタム、飽和ポリエステル等の従来公知の低収縮化用ポリマーを単独もしくは併用して用いられる。ただし、低収縮化用の熱可塑性ポリマーを多量に配合すると、混練時の粘度上昇を招いて高充填剤含量の注型用配合物が得難くなったり、製品の透明性や耐熱性の点で劣ったものしか得られなくなったりすることがある。したがって、低収縮化用の熱可塑性ポリマーは、できるだけ少量用いるのがよく、特に限定はされないが、重合体B、1分子中に重合性不飽和基を1個有するビニル系単量体および多官能ビニル系単量体の合計量に対して、100重量%以下の範囲で使用する

ことが好ましい。

【0079】次に、この発明の製造方法により得られる重合体Aを、水酸基と反応可能な官能基とカルボキシル基との2つの反応性基を1分子中に併せて有する化合物(i)および/または酸無水物と反応させて得られる、両末端にカルボキシル基を有する重合体Cについて説明する。この重合体Cを合成する際、水酸基を有する重合体Aと反応させる、水酸基と反応可能な官能基とカルボキシル基との2つの反応性基を1分子中に併せて有する化合物(i)としては、特に限定はされないが、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、フタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの2塩基酸、クロロ酢酸、プロモ酢酸などのハロゲン置換カルボン酸などが挙げられる。このように、化合物(i)の有する、水酸基と反応可能な官能基とカルボキシル基との2つの反応性基とは、2つのカルボキシル基であってもよいし、ハロゲン基等のカルボキシル基以外の官能基とカルボキシル基の組み合わせであってもよいのである。化合物(i)の代わりに酸無水物を用いてもよいし、あるいは、化合物(i)と酸無水物を併用してもよい。酸無水物も、特に限定はされず、例えば、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸などが挙げられる。

【0080】両末端に水酸基を有する重合体Aと化合物(i)および/または酸無水物との反応の際に、溶媒や従来公知の触媒を用いるのは自由である。この触媒の例としては、化合物(i)の有する、水酸基と反応可能な官能基がカルボキシル基である場合には、硫酸、塩酸などの無機酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの無機塩基、トリエチルアミン、ピリジンなどの3級アミン化合物、酢酸ナトリウム、酢酸カリウムなどの有機酸塩などが、ハロゲン基の場合には、ピリジン、トリエチルアミンなどの3級アミン化合物などがそれぞれ挙げられる。

【0081】重合体Aを酸無水物と反応させる場合の反

22

応温度は、特に限定はされないが、60~100℃が好ましい。60℃未満の場合は、反応速度が遅く、最終的な変換率も低い。また、100℃を超えると、2塩基酸の反応速度は高くなるが、ジエステルの生成量が増加し、反応後の分子量が増加するなどの問題が生じる。次に、両末端にカルボキシル基を有する重合体Cと、カルボキシル基と反応可能な官能基を1分子中に2個以上有する化合物(j)とを必須成分として含むことを特徴とする樹脂組成物について説明する。

【0082】カルボキシル基を有する重合体Cは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、この樹脂組成物に含まれる、重合体Cと化合物(j)との重量比(重合体C/化合物(j))は、特に限定はされないが、99.99/0.01~40/60であることが好ましく、99.9/0.1~60/40であることがより好ましい。

【0083】カルボキシル基と反応可能な官能基を1分子中に2個以上有する化合物(j)としては、特に限定はされないが、例えば、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物、1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物、1分子中に2個以上のアミノ基を有する化合物、1分子中に2個以上のメルカプト基を有する化合物、1分子中に2個以上のハロゲン基を有する化合物、1分子中に2個以上のオキサゾリン基を有する化合物、1分子中に2個以上のアジリジン基を有する化合物、1分子中に2個以上のエステル基を有する化合物、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物などが挙げられる。

【0084】重合体Cは、エポキシ樹脂組成物の必須成分として用いてもよい。このようなエポキシ樹脂組成物中に含まれるその他の必須成分であるエポキシ樹脂としては、従来公知のエポキシ樹脂であれば、特に制限はなく、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、プロム化ビスフェノールAなどのフェノール類のグリシジルエーテル；ブタノール、ブタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのアルコール類のグリシジルエーテル；ヘキサヒドロフタル酸、ダイマー酸などの酸のグリシジルエステル類などを挙げることができる。これらは、単独で使用する他、2種類以上を併用しても構わない。

【0085】上記エポキシ樹脂組成物には、必要に応じて、充填剤、顔料、硬化剤などの添加剤を添加することは自由である。充填剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレー、シリカ、カオリン、酸化チタン、石英、石英ガラス、アルミナ、ジルコニア、ガラスパウダー、ガラス繊維、大理石、石灰岩、輝石、角閃石、砂岩、花こう岩、玄武岩などの天然砕石、不飽和ポリエステル樹脂、熱硬化型アクリル樹脂およびメラミン樹脂な

(13)

特開平6-239912

23

どの合成樹脂の破砕物などが挙げられる。硬化剤としては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミンなどの直鎖状脂肪族アミン類；アミン価の異なる各種ポリアミド類；メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタンなどの脂環族アミン類；*m*-キシレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、*m*-フェニレンジアミンなどの芳香族アミン類；無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ドデシル無水コハク酸、無水ピロメリット酸、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物、無水トリメリット酸、ポリアゼライン酸無水物などの酸無水物類；フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどのフェノール性水酸基含有化合物類；ポリメルカプタン類；2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのアニオン重合触媒類；BF₃；モノエチルアミン錯体などのカチオン重合触媒類；ジシアンジアミド、アミンアダクト、ヒドラジド、アミドアミン、ブロックイソシアネート、カルバミン酸塩、ケチミン、芳香族ジアゾニウム塩などに代表される潜在性硬化剤類などが挙げられ、それらの1種もしくは2種以上を使用することが出来る。

【0086】次に、この発明の製造方法により得られる重合体Aを必須成分として含むポリオール成分（k）を、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネート化合物（e）と反応させて得られるポリウレタンについて説明する。このポリウレタンを合成する際に用いられる1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネート化合物（e）は、前述した通りである。重合体Aを必須成分として含むポリオール成分（k）としては、重合体A単独（2種類以上の重合体Aを用いる場合も含む）でもよいが、重合体Aをその他のポリオールと組み合わせて用いることもできる。その他のポリオールとしては、特に限定されないが、たとえば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどの低分子量ポリオールやソルビタン脂肪酸エステルなどの低分子量ポリオールの部分エステル化物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール-ポリエチレングリコールブロック共重合体などのポリエーテルポリオール、前記の低分子量ポリオールとフタル酸、無水フタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸などの多官能カルボン酸より合成し

24

たポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ブタジエンおよびブタジエン/アクリロニトリル共重合体主鎖よりなるジエン系ポリオール、ポリオレフィンポリオール、アクリルポリオール、ポリマーポリオールなどの高分子ポリオールなどから選ばれた1種または2種以上が挙げられる。

【0087】また、この合成の際には、ポリオール成分（k）と、多官能イソシアネート化合物（e）との全量を1段階で反応させてもよいし、あるいは、1段階目でポリオール成分（k）中の特定成分と、多官能イソシアネート化合物（e）とを反応させて、まず、末端に少なくとも1個のイソシアネート基を有するポリマー（オリゴマー）を合成した後、次の段階で、このポリマー（オリゴマー）をさらに他の水酸基を1個有するポリマー（オリゴマー）と反応させることにより、ポリウレタンを合成する2段階反応を用いてもよい。ただし、2段階反応の場合には、途中で反応後残存したイソシアネート化合物を系外に取り除く必要がある場合がある。

【0088】このポリウレタンを合成する際の、重合体Aと多官能イソシアネート化合物（e）との使用量の比については、特に限定はされない。たとえば、前述の2段階反応の場合には、化合物（e）中のイソシアネート基と、重合体A中の水酸基とのモル比（NCO/OH）は、1より高ければ問題はないが、この段階での分子量増大を防ぎ、明確なブロック構造を有するポリウレタンを合成するためには、1.2～2.0が好ましく、1.5～2.0がより好ましい。また、1段階反応の場合の多官能イソシアネート化合物（e）中のイソシアネート基と、重合体A中の水酸基とのモル比（NCO/OH）は、0.5～1.5であることが好ましく、0.8～1.2であることがより好ましい。

【0089】このポリウレタンを合成の際には、ウレタン化反応促進のために、有機スズ化合物や第3級アミン等の公知の触媒を用いたり、各種溶媒を用いたりすることは自由である。次に、この発明の製造方法により得られる重合体Aを必須成分として含むポリオール成分（k）を、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物（g）と反応させて得られるポリエステルについて説明する。

【0090】このポリエステルの合成の際に用いられる、重合体Aを必須成分とするポリオール成分（k）は、上記のポリウレタンのところで説明したものと同一である。また、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物（g）も、前述のものと同じである。また、この合成の際には、エステル化反応促進のために硫酸などの無機酸などの公知の触媒を用いたり、各種溶媒を用いることは自由である。

【0091】上述したポリウレタンまたはポリエステルの成型材料として用いる場合、成型材料中には、必要に応じて、他の成分として、従来の成型材料に含まれてい

(14)

特開平6-239912

25

るようなガラス繊維、パルプ等の充填材、離型材、炭酸カルシウム、酸化チタン等の顔料、紫外線吸収材、酸化防止材等が含まれていてもよい。成型方法としては、従来公知のどの成型方法を用いてもよい。成型物の形状については、フィルム状、シート状等、種々の形に成型することができる。

【0092】次に、この発明の製造方法により得られる重合体Aを必須成分として含むブロックポリマーについて説明する。このブロックポリマーを得る方法としては、特に限定はされないが、たとえば、下記①～④の4つの方法等が挙げられる。

① この発明の製造方法により得られる異なる種類の重合体Aまたは重合体Aと他のポリオールとの組合せよりなる2種類以上のポリオールを用い、これらと、水酸基と反応可能な官能基を1分子中に2個以上有する化合物とを反応させる方法。

【0093】② この発明の製造方法により得られる重合体Aと、水酸基を1分子中に1個のみ有する重合体と、水酸基と反応可能な官能基を1分子中に2個以上有する化合物とを反応させる方法。

③ この発明の製造方法により得られる重合体Aと、水酸基と反応可能な官能基を1分子中に1個または2個以上有する重合体とを反応させる方法。

【0094】④ この発明の製造方法により得られる重合体Aを開始剤として用い、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン等の環状エーテルの1種または2種以上を開環重合する方法。

前記①、②および③の方法において、水酸基と反応可能な官能基としては、特に限定はされないが、たとえば、イソシアネート基、カルボキシル基、トリアジン環、メチロール化トリアジン環、酸無水物、アズラクトン環、シラノール基、カーボネート基、エポキシ基、酸ハライド基などが挙げられる。

【0095】また、前記①、②および③の方法における反応の手法としては、特に限定はされないが、たとえば、前述のポリウレタンおよびポリエステルの説明において述べた、1段で反応させる方法および多段反応法のいずれも用いることができる。このブロックポリマーの用途については、特に限定はされないが、たとえば、界面活性剤、相溶化剤、トナー用樹脂、ホットメルト接着剤、熱可塑性エラストマー、熱硬化性エラストマー、樹脂改質剤、粘着剤、分散剤、耐熱性透明樹脂、耐衝撃性透明樹脂、人工皮革、合成皮革、セメント減水剤、ウレタンフォーム等である。

【0096】このブロックポリマーの構造は、特に限定はされないが、各々の用途に応じて自ずと決まってくる。たとえば、界面活性剤用途を例にして説明すると、ブロックポリマーを構成する2種類以上のセグメントは、親水性セグメントと疎水性セグメントとからなるものであることが望ましい。また、エラストマー用途を例

26

にして説明すると、ブロックポリマーを構成する2種類以上のセグメントは、ガラス転移温度がお互いに10℃以上異なっているものであることが望ましい。

【0097】

【作用】この発明の製造方法では、ビニル系単量体(a)の重合を、過酸化水素(b)とともに、過酸化水素分解促進剤(c)および/または両親媒性化合物(d)を用いて行うようにしている。すると、ビニル系単量体(a)が重合して生成する重合体の両末端に対して水酸基が容易かつ確実に、しかも効率良く導入される。そのため、両末端に水酸基を有する重合体を、有極性のビニル系単量体も含めた幅広いビニル系単量体から容易かつ安価に効率良く得ることが可能になる。

【0098】過酸化水素(b)だけでは、重合体の両末端に水酸基を導入することはできないが、過酸化水素分解促進剤(c)および/または両親媒性化合物(d)を過酸化水素(b)と併用することにより、確実に両末端に水酸基を導入することが可能になる。また、この発明の製造方法では、前記4者(a)、(b)、(c)、(d)以外の成分を実質的に用いないようにしている。具体的には、(a)、(b)、(c)、(d)以外の成分が、全成分量に対して10重量%以下程度になるようにしている。もしも、(a)、(b)、(c)、(d)以外の成分(例えば、水や溶剤等)が全成分量に対して10重量%より多く含まれていると、片末端もしくは両末端とも全く水酸基の入っていない重合体が副生し、重合体の末端水酸基数が低下する。

【0099】この発明の製造方法により得られる重合体Aは、その主鎖を構成するビニル系単量体(a)の種類を任意に選択することにより、透明性、耐候性、耐水性、耐加水分解性、耐薬品性を有し、また、この重合体Aを含む組成物から誘導されるポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂などの各種樹脂、各種ブロックポリマーなどが有する、非常に伸びがあり(曲げ加工性がよく)かつ強靱であるという特性を発揮することから、塗料(ハイソリッド、低温硬化等)、弾性壁材、塗膜防水材、粘着剤、床材、粘着性付与剤、接着剤、バインダー(磁気記録媒体、インキバインダー、鋳物バインダー、焼成レンガバインダー、グラフト材、マイクロカプセル、グラスファイバーサイジング等)、シーリング材、ウレタンフォーム(硬質、半硬質、軟質)、ウレタンRIM、UV・EB硬化樹脂、熱硬化型エラストマー、熱可塑性エラストマー、マイクロセルラー、繊維加工剤、可塑性剤、吸音材料、制振材料、界面活性剤、ゲルコート剤、人工大理石用樹脂、人工大理石用耐衝撃性付与剤、インキ用樹脂、フィルム(ラミネート接着剤、保護フィルム等)、合わせガラス用樹脂、反応性希釈剤、各種成型材料、弾性繊維、人工皮革、合成皮革等の原料として、また、各種樹脂添加剤およびその原料等として、非常に有用である。

(15)

特開平6-239912

27

【0100】重合体Aは、両末端の水酸基を適当な方法により反応させることにより、他の官能基（例えば、ビニル基などの重合性不飽和基、ホルミル基、アミノ基、カルボキシ基、エチニル基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシリル基、ヒドロシリル基、メルカプト基、オキサゾリン基、マレイミド基、アズラクトン基、ラクトン基、臭素、塩素など）を両末端に有する重合体へ容易に変換させることが可能である。これらの重合体も大変有用である。例えば、両末端にカルボキシ基を有する重合体（重合体C）は、エポキシ接着剤の耐衝撃性付与剤などとして大変有効である。また、重合体Aは、その末端水酸基にエチレンオキシドやプロピレンオキシドを複数個付加することにより、界面活性剤、ウレタンフォーム、セメント減水剤、相溶化剤などの原料となる。

【0101】重合体Aおよび多官能イソシアネート化合物（e）を必須として含む組成物、ならびに、重合体Aおよびアミノプラスト樹脂（f）を必須として含む組成物を、それぞれ塗料の必須原料として用いた場合、柔軟かつ強靱であるばかりでなく、耐候性、耐水性、耐加水分解性、耐薬品性、硬度などの非常にすぐれた塗膜を得ることができる。また、低分子量にしても、重合体Aの末端に水酸基が存在するため、従来のハイソリッド型塗料の欠点である強靱性を改良できる。

【0102】重合体Aおよび多官能イソシアネート化合物（e）を必須成分として含む組成物をシーリング材として用いた場合、非常に柔軟かつ強靱で、耐候性、耐水性、耐薬品性にすぐれたシーリング材を得ることができる。重合体Aおよび多官能イソシアネート化合物（e）を必須として含む組成物をウレタンフォーム用途および熱硬化性ポリウレタンエラストマー用途に用いた場合、柔軟性、耐候性、耐水性、耐薬品性にすぐれたウレタンフォームおよびエラストマーを得ることができる。

【0103】重合体Aを、1分子中に水酸基と反応可能な官能基と重合性不飽和基との2種類の反応性基を併せて有する化合物（h）と反応させて得られる重合性不飽和基を有する重合体Bに加えて、1分子中に重合性不飽和基を少なくとも1個有するビニル系単量体を必須成分として含む組成物をゲルコート樹脂組成物用途に用いた場合、ゲルコート層成型時の反収縮が小さく、ゲルコート樹脂組成物の作業時の粘度が低く、ゲルコート作業性がよく、また硬度が大きく、強靱で耐候性のよいゲルコート層が得られる。

【0104】重合体Aと多官能イソシアネート化合物（e）とを反応させて得られるポリウレタン、および、重合体Aと1分子中に2個以上のカルボキシ基を有する化合物（g）とを反応させて得られるポリエステルを、それぞれ成型材料の必須成分として用いた場合、加工性、耐加水分解性、耐候性、耐薬品性および低温特性にすぐれた成型材料を得ることができる。

28

【0105】

【実施例】以下に、この発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、この発明は、下記実施例に限定されない。また、下記実施例および比較例中、「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を表す。さらに、下記実施例および比較例中、「重合率」は、重合終了後、ガスクロマトグラムによる各単量体の残存率から算出した数値で、「数平均分子量（ M_n ）」は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を用いて標準ポリスチレンによる検量線から換算した数値である。また、「平均末端水酸基数（ $F_n(OH)$ ）」は、JIS-K-1557に準じて求めたOH価と上記で測定した数平均分子量（ M_n ）の値とから算出した数値である。そして、「ゲル分率」は、得られた重合体と、スミジュールN-75（3官能性イソシアネート化合物、住友バイエルウレタン社製）とを、イソシアネート基と水酸基のモル比が1、1/1になるように混合して約40%のトルエン溶液とした後、これに触媒としてジブチルすずジラウレート微量添加し、よく攪拌混合したものを80℃で3時間反応させてポリウレタンフィルムを得、次いで、このフィルムを、十分に乾燥させた後、テトラヒドロフランを溶媒としたソックスレー抽出に8時間かけた時に抽出されずに残った不溶分の重量%を表す。

【0106】—実施例1—

攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコに、アクリル酸ブチル100部と、ドデシルベンゼンスルホン酸11部と、60%過酸化水素水3.9部とを仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、140℃に加熱し、同温度で10分間攪拌を続けて、重合を完了させた。ガスクロマトグラムによるアクリル酸ブチルの残存率から重合率を求めたところ、96%であった。

【0107】続いて、トルエン/水系の抽出溶媒を用いて、この重合体を含む反応混合物から重合体を抽出分離し、重合体を含むトルエン溶液を得た。トルエンを留去し、さらに減圧下、45℃で乾燥させることにより、精製された重合体〔1〕を得た。精製後の重合体〔1〕の数平均分子量（ M_n ）は13000であった。また、重合体〔1〕の平均末端水酸基数（ $F_n(OH)$ ）は2.0（モル/重合体1モル）であり、ゲル分率は91%であった。

【0108】—実施例2、3—

実施例1においてビニル系単量体（a）、過酸化水素（b）、過酸化水素分解促進剤（c）の種類、比率を後記表1に示した通りとした以外は、実施例1と同様の手法で重合反応を行った。続いて、実施例1と同様の手法で、精製された重合体〔2〕、〔3〕を得た。

【0109】精製後の重合体〔2〕、〔3〕について、数平均分子量（ M_n ）、平均末端水酸基数（ $F_n(OH)$ ）

(16)

特開平6-239912

29

H)) (モル/重合体1モル) およびゲル分率 (%) を求め、それらの結果を、実施例1と同様にして求めた重合率とともに後記表5に示した。

—実施例4—

住友/スルザーのSMXタイプのエレメント (スルザー社製) および外部ジャケットを備えた反応管 (内径42.7mm、長さ450mm、エレメント数12、SU S 3 1 6 製、実質内容量190ml) を5本連結した管型反応器に、後記表1に示した比率でビニル系単量体 (a) および過酸化水素分解促進剤 (c) を混合したもの、過酸化水素 (b) とを、それぞれプランジャーポンプを用いて、(a)、(b)、(c) の全量が32ml/分の流量で連続的に供給されるよう設定し、内温が後記表1に示した重合温度で安定するようジャケット内に熱媒を流し、連続重合を行った。平均滞留時間は30分であった。次に実施例1と同様の精製方法により精製し、重合体〔4〕を得た。

【0110】精製後の重合体〔4〕について、数平均分子量 (Mn)、平均末端水酸基数 (Fn (OH)) (モル/重合体1モル) およびゲル分率 (%) を求め、それらの結果を、実施例1と同様にして求めた重合率とともに後記表5に示した。

—実施例5—

原料供給口、製品取り出し口以外に供給口と取り出し口の間にもう一つの原料供給口も備えた外部ジャケット付2軸押し出し機 (内径1インチ、L/D=48、パレル数8、スクリュースACM645製、シャフトSNC M 4 3 9 製、その他SACM645製) に、後記表1に示した比率のビニル系単量体 (a) および過酸化水素分解促進剤 (c) を混合したものと、過酸化水素 (b) とを、それぞれプランジャーポンプを用いて、(a)、(b)、(c) の全量が20ml/分の流量で連続的に供給されるよう設定し、定常状態での平均滞留時間が30分程度となるようにスクリュアの形状、回転数を決め、内温が後記表1に示した重合温度で安定するようジャケット内に熱媒を流し、連続重合を行った。

【0111】精製後の重合体〔5〕について、数平均分子量 (Mn)、平均末端水酸基数 (Fn (OH)) (モル/重合体1モル) およびゲル分率 (%) を求め、それらの結果を、実施例1と同様にして求めた重合率とともに後記表5に示した。

—実施例6—

実施例1において、過酸化水素分解促進剤 (c) として塩酸を用いる以外は、実施例1と同様の手法で重合反応を行った。続いて、実施例1と同様の手法で、精製された重合体〔6〕を得た。

【0112】精製後の重合体〔6〕について、数平均分子量 (Mn)、平均末端水酸基数 (Fn (OH)) (モル/重合体1モル) およびゲル分率 (%) を求め、それらの結果を、実施例1と同様にして求めた重合率とともに

30

に後記表5に示した。

—実施例7—

住友/スルザーのSMXタイプのエレメント (スルザー社製) および外部ジャケットを備えた反応管 (内径42.7mm、長さ450mm、エレメント数12、SU S 3 1 6 製、実質内容量190ml) を5本連結した管型反応器に、後記表2に示した比率でビニル系単量体 (a) および過酸化水素分解促進剤 (c) を混合したものと、過酸化水素 (b) とを、それぞれプランジャーポンプを用いて、(a)、(b)、(c) の全量が32ml/分の流量で連続的に供給されるよう設定し、内温が後記表2に示した重合温度で安定するようジャケット内に熱媒を流し、連続重合を行った。平均滞留時間は30分であった。次に実施例1と同様の精製方法により精製し、重合体〔7〕を得た。

【0113】精製後の重合体〔7〕について、数平均分子量 (Mn)、平均末端水酸基数 (Fn (OH)) (モル/重合体1モル) およびゲル分率 (%) を求め、それらの結果を、実施例1と同様にして求めた重合率とともに後記表5に示した。

—実施例8—

実施例1において、ビニル系単量体 (a)、過酸化水素 (b)、過酸化水素分解促進剤 (c) の種類、比率を後記表2に示した通りとした以外は、実施例1と同様の手法で重合反応を行った。続いて、実施例1と同様の手法で、精製された重合体〔8〕を得た。

【0114】精製後の重合体〔8〕について、数平均分子量 (Mn)、平均末端水酸基数 (Fn (OH)) (モル/重合体1モル) およびゲル分率 (%) を求め、それらの結果を、実施例1と同様にして求めた重合率とともに後記表5に示した。

—実施例9—

住友/スルザーのSMXタイプのエレメント (スルザー社製) および外部ジャケットを備えた反応管 (内径42.7mm、長さ450mm、エレメント数12、SU S 3 1 6 製、実質内容量190ml) を5本連結した管型反応器に、後記表2に示した比率でビニル系単量体 (a) および過酸化水素分解促進剤 (c) を混合したものと、過酸化水素 (b) とを、それぞれプランジャーポンプを用いて、(a)、(b)、(c) の全量が32ml/分の流量で連続的に供給されるよう設定し、内温が後記表2に示した重合温度で安定するようジャケット内に熱媒を流し、連続重合を行った。平均滞留時間は30分であった。次に実施例1と同様の精製方法により精製し、重合体〔9〕を得た。

【0115】精製後の重合体〔9〕について、数平均分子量 (Mn)、平均末端水酸基数 (Fn (OH)) (モル/重合体1モル) およびゲル分率 (%) を求め、それらの結果を、実施例1と同様にして求めた重合率とともに後記表5に示した。

31

一実施例10、11－

実施例1において、ビニル系単量体(a)、過酸化水素(b)、過酸化水素分解促進剤(c)の種類、比率を後記表2、3に示した通りとした以外は、実施例1と同様の手法で重合反応を行った。続いて、実施例1と同様の手法で、精製された重合体[10]、[11]を得た。

【0116】精製後の重合体[10]、[11]について、数平均分子量(Mn)、平均末端水酸基数(Fn(OH))(モル/重合体1モル)およびゲル分率(%)を求め、それらの結果を、実施例1と同様にして求めた重合率とともに後記表5に示した。

一実施例12－

原料供給口、製品取り出し口を備えた外部ジャケット付KRCニーダー(内径2インチ、L/D=13.2、有効内容積1.2L、(株)栗本鉄工所製)に、後記表3に示した比率のビニル系単量体(a)および過酸化水素分解促進剤(c)を混合したものと、過酸化水素(b)とを、それぞれブランチャーポンプを用いて、(a)、(b)、(c)の全量が20ml/分の流量で連続的に供給されるよう設定し、バドル回転数20rpmとし、定常状態での平均滞留時間が30分で、内温が後記表3に示した重合温度で安定するようジャケット内に熱媒を流し、連続重合を行った。

【0117】精製後の重合体[12]について、数平均分子量(Mn)、平均末端水酸基数(Fn(OH))(モル/重合体1モル)およびゲル分率(%)を求め、それらの結果を、実施例1と同様にして求めた重合率とともに後記表5に示した。

一実施例13－

実施例1において、ビニル系単量体(a)、過酸化水素(b)、両親媒性化合物(d)の種類、比率を後記表3に示した通りとした以外は、実施例1と同様の手法で重合反応を行った。続いて、実施例1と同様の手法で、精製された重合体[13]を得た。

【0118】精製後の重合体[13]について、数平均分子量(Mn)、平均末端水酸基数(Fn(OH))(モル/重合体1モル)およびゲル分率(%)を求め、それらの結果を、実施例1と同様にして求めた重合率とともに後記表5に示した。

一実施例14－

攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコに、アクリル酸ブチル35部と、ジオキサン1.0部と、60%過酸化水素水5.3部とを仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、140℃に加熱し、共沸脱水しながら60分間攪拌を続けて、重合を完了させた。ガスクロマトグラムによるアクリル酸ブチルの残存率から重合率を求めたところ、85%であった。

【0119】続いて、トルエン/水系の抽出溶媒を用いて、この重合体を含む反応混合物から重合体を抽出分離

(17)

特開平6-239912

32

し、重合体を含むトルエン溶液を得た。トルエンを留去し、さらに減圧下、45℃で乾燥させることにより、精製された重合体[14]を得た。精製後の重合体[14]について、数平均分子量(Mn)、平均末端水酸基数(Fn(OH))(モル/重合体1モル)およびゲル分率(%)を求め、それらの結果を、実施例1と同様にして求めた重合率とともに後記表5に示した。

【0120】一実施例15－

住友/スルザーのSMXタイプのエレメント(スルザー社製)および外部ジャケットを備えた反応管(内径42.7mm、長さ450mm、エレメント数12、SU S316製、実質内容量190ml)を5本連結した管型反応器に、後記表3に示した比率でビニル系単量体(a)および両親媒性化合物(d)を混合したものと、過酸化水素(b)とを、それぞれブランチャーポンプを用いて、(a)、(b)、(d)の全量が32ml/分の流量で連続的に供給されるよう設定し、内温が後記表3に示した重合温度で安定するようジャケット内に熱媒を流し、連続重合を行った。平均滞留時間は30分であった。次に実施例1と同様の精製方法により精製し、重合体[15]を得た。

【0121】精製後の重合体[15]について、数平均分子量(Mn)、平均末端水酸基数(Fn(OH))(モル/重合体1モル)およびゲル分率(%)を求め、それらの結果を、実施例1と同様にして求めた重合率とともに後記表5に示した。

一実施例16－

実施例1において、ビニル系単量体(a)、過酸化水素(b)、過酸化水素分解促進剤(c)および両親媒性化合物(d)の種類、比率を後記表4に示した通りとした以外は、実施例1と同様の手法で重合反応を行った。続いて、実施例1と同様の手法で、精製された重合体[16]を得た。

【0122】精製後の重合体[16]について、数平均分子量(Mn)、平均末端水酸基数(Fn(OH))(モル/重合体1モル)およびゲル分率(%)を求め、それらの結果を、実施例1と同様にして求めた重合率とともに後記表5に示した。

一実施例17－

原料供給口、製品取り出し口以外に供給口と取り出し口の中間にもう一つの原料供給口も備えた外部ジャケット付2軸押し出し機(内径1インチ、L/D=48、バレル数8、スクリューSACM645製、シャフトSNCM439製、その他SACM645製)に、後記表4に示した比率のビニル系単量体(a)、過酸化水素分解促進剤(c)および両親媒性化合物(d)を混合したものと、過酸化水素(b)とを、それぞれブランチャーポンプを用いて、(a)、(b)、(c)、(d)の全量が20ml/分の流量で連続的に供給されるよう設定し、定常状態での平均滞留時間が30分程度となるようにス

33

クリューの形状、回転数を決め、内温が後記表4に示した重合温度で安定するようジャケット内に熱媒を流し、連続重合を行った。

【0123】精製後の重合体〔17〕について、数平均分子量 (M_n)、平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) (モル/重合体1モル) およびゲル分率 (%) を求め、それらの結果を、実施例1と同様にして求めた重合率とともに後記表5に示した。

－比較例1－

実施例1において、過酸化水素分解促進剤(c)を用いない以外は実施例1と同様にして、後記表6に示した比率で重合を行い、比較用重合体〔1〕を得た。

【0124】得られた比較用重合体〔1〕の数平均分子量、平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) および三官能イソシアネートを用いたゲル分率を実施例1と同様にして求めたところ、数平均分子量46000、平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) 0.9 およびゲル分率27%という結果が得られた。この結果を、実施例1と同様にして求めた重合率とともに後記表8に示した。

【0125】－比較例2－

実施例1において、ビニル系単量体(a)、過酸化水素(b)および過酸化水素分解促進剤(c)の種類、比率を後記表6に示した通りとするとともに、これら(a)、(b)、(c)以外の成分(溶媒)としてトルエン18部を用いる以外は実施例1と同様にして、比較用重合体〔2〕を得た。

【0126】得られた比較用重合体〔2〕の数平均分子量、平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) および三官能イソシアネートを用いたゲル分率を実施例1と同様にして求めたところ、数平均分子量16000、平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) 0.8 およびゲル分率10%という結果が得られた。この結果を、実施例1と同様にして求めた重合率とともに後記表8に示した。

【0127】－比較例3－

実施例1において、ビニル系単量体(a)、過酸化水素(b)および過酸化水素分解促進剤(c)の種類、比率を後記表6に示した通りとするとともに、これら

(18)

特開平6-239912

34

(a)、(b)、(c)以外の成分(溶媒)として水19部を用いる以外は実施例1と同様にして、比較用重合体〔3〕を得た。

【0128】得られた比較用重合体〔3〕の数平均分子量、平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) および三官能イソシアネートを用いたゲル分率を実施例1と同様にして求めたところ、数平均分子量49000、平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) 0.5 およびゲル分率5%という結果が得られた。この結果を、実施例1と同様にして求めた重合率とともに後記表8に示した。

【0129】－比較例4－

実施例2において、過酸化水素分解促進剤(c)にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.8部を用いる以外は実施例2と同様にして、後記表7に示した比率で重合を行い、比較用重合体〔4〕を得た。得られた比較用重合体〔4〕の数平均分子量、平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) および三官能イソシアネートを用いたゲル分率を実施例1と同様にして求めたところ、数平均分子量36000、平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) 1.2 およびゲル分率48%という結果が得られた。この結果を、実施例1と同様にして求めた重合率とともに後記表8に示した。

【0130】－比較例5、6－

実施例7において、過酸化水素分解促進剤(c)の代わりに、ジブチルアミンあるいはトリブチルアミンを、後記表7に示した比率で、実施例7と同様に管型反応器を用いて重合を行い、比較用重合体〔5〕、〔6〕を得た。得られた比較用重合体〔5〕、〔6〕の数平均分子量、平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) および三官能イソシアネートを用いたゲル分率を実施例7と同様にして求めたところ、両方ともに、数平均分子量約5000、平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) 約1.0 およびゲル分率10%前後という結果が得られた。この結果を、実施例1と同様にして求めた重合率とともに後記表8に示した。

【0131】

【表1】

(19)

特開平6-239912

35

36

実施例	ビニル系単量体 (a)		過酸化水素 (b) (60%水溶液)	過酸化水素分解促進剤 (c)		両親媒性化合物 (d)		重合装置	重合方法
	種類	使用量 (部)	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)		
1	アクリル酸ブチル	100	3.9	ドデシルベンゼンスルホン酸	11	—	—	フラスコ バッチ重合	(a) (b) (c) の全量を一括仕込 140℃ 10分間
2	アクリル酸エチル	100	5.0	ドデシルベンゼンスルホン酸	1.8	—	—	フラスコ バッチ重合	(a) (b) (c) の全量を一括仕込 140℃ 10分間
3	アクリル酸ブチル メタクリル酸メチル	40 60	4.6	ベンゼンスルホン酸	13	—	—	フラスコ バッチ重合	(a) (b) (c) の全量を一括仕込 140℃ 10分間
4	メタクリル酸シクロヘキシル	100	2.8	ベンゼンスルホン酸	0.2	—	—	管型反応器	(a) (c) の混合物と(b)を連続供給 140℃ 平均滞留時間 30分
5	メタクリル酸メチル	100	4.8	メタンスルホン酸	0.5	—	—	2軸押出機	(a) (c) の混合物と(b)を連続供給 140℃ 平均滞留時間 30分

【0132】

【表2】

(20)

特開平6-239912

37

38

実施例	ビニル系単量体 (a)		過酸化水素 (b) (60%水溶液)	過酸化水素分解促進剤 (c)		両親媒性化合物 (d)		重合装置	重合方法
	種類	使用量 (部)	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)		
6	アクリル酸ブチル	100	3.9	塩酸	0.3	—	—	フラスコパッチ重合	(a) (b) (c) の全量を一括仕込 140℃ 10分間
7	スチレン	100	4.6	硫酸	0.7	—	—	管型反応器	(a) (c) の混合物と (b) を連続供給 140℃ 平均滞留時間 30分
8	アクリル酸ブチル	100	3.9	テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩	1.4	—	—	フラスコパッチ重合	(a) (b) (c) の全量を一括仕込 140℃ 15分間
9	アクリルアミド メタクリル酸	10 90	5.7	臭化テトラブチルホスホニウム	2.2	—	—	管型反応器	(a) (c) の混合物と (b) を連続供給 140℃ 平均滞留時間 30分
10	メタクリル酸メチル アクリル酸 メタクリル酸ヒドロキシエチル	92 3 5	4.8	トリメチルスルホニウム 4 弗化ホウ素塩	0.9	—	—	フラスコパッチ重合	(a) (b) (c) の全量を一括仕込 140℃ 15分間

【0133】

【表3】

(21)

特開平6-239912

39

40

実施例	ビニル系単量体 (a)		過酸化水素 (b) (60%水溶液)	過酸化水素分解促進剤 (c)		両親媒性化合物 (d)		重合装置	重合方法
	種類	使用量 (部)	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)		
11	アクリル酸ブチル	100	3.9	ビリジン	0.3	—	—	フラスコバッチ重合	(a)(b)(c)の全量を一括仕込 140℃ 30分間
12	アクリル酸2-エチルヘキシル スチレン アクリロニトリル	74 24 2	3.2	カルバゾール	0.6	—	—	KRCニードラー	(a)(c)の混合物と(b)を連続供給 100℃ 平均滞留時間 30分
13	アクリル酸ブチル	100	3.1	—	—	ジオキサン	2.9	フラスコバッチ重合	(a)(b)(d)の全量を一括仕込 140℃ 10分間
14	アクリル酸ブチル	100	15	—	—	ジオキサン	2.9	フラスコバッチ重合	(a)(b)(d)の全量を一括仕込 140℃ 共沸脱水下 60分間
15	アクリル酸ブチル メタクリル酸メチル アクリロニトリル アクリル酸	65 10 22 3	4.1	—	—	エチルセロソルブ	3.9	管型反応器	(a)(d)の混合物と(b)を連続供給 140℃ 平均滞留時間 30分 50%途中供給

【0134】

【表4】

(22)

特開平6-239912

41

42

実施例	ビニル系単量体 (a)		過酸化水素 (b) (60%水溶液)	過酸化水素分解促進剤 (c)		両親媒性化合物 (d)		重合装置	重合方法
	種類	使用量 (部)	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)		
16	アクリル酸ブチル	100	3.9	ドデシルベンゼンスルホン酸	1.4	ジオキサン	3.6	フラスコバッチ重合	(a) (b) (c) (d) の全量を一括仕込 140℃ 10分間
17	メタクリル酸メチル フェニルマレイミド	39 61	3.6	塩酸	0.3	エチルセロソルブ	3.4	2軸押出機	(a) (c) (d) の混合物と(b)を連続供給 140℃ 平均滞留時間 30分

【0135】

* * 【表5】

実施例	重合率 (%)	数平均分子量 Mn	平均末端水酸基数 Fn (OH)	ゲル分率 (%)	重合体 No.
1	96	13000	2.0	91	(1)
2	95	25000	2.0	90	(2)
3	97	15000	2.0	85	(3)
4	92	31000	1.9	96	(4)
5	90	36000	1.8	81	(5)
6	98	6800	2.0	92	(6)
7	92	35000	1.9	94	(7)
8	89	14000	1.8	89	(8)
9	85	59000	1.8	91	(9)
10	79	42000	1.7	92	(10)
11	78	14000	2.0	85	(11)
12	82	48000	1.7	83	(12)
13	82	88000	1.5	80	(13)
14	85	11000	1.6	82	(14)
15	78	65000	2.0	89	(15)
16	89	11000	2.0	90	(16)
17	95	10000	1.9	89	(17)

【0136】

【表6】

(23)

特開平6-239912

43

44

比較例	ビニル系単量体 (a)		過酸化水素 (b) (60%水溶液)	過酸化水素分解促進剤 (c)		溶媒あるいは添加剤		重合装置	重合方法
	種類	使用量 (部)	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)		
1	アクリル酸ブチル	100	3.9	—	—	—	—	フラスコ バッチ重合	(a) (b) の全量を一括仕込 140℃ 10分間
2	アクリル酸ブチル	100	3.9	ドデシルベンゼンスルホン酸	11	トルエン	18	フラスコ バッチ重合	(a) (b) (c) トルエンの全量を一括仕込 140℃ 10分間
3	アクリル酸ブチル	100	3.9	テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩	1.4	水	19	フラスコ バッチ重合	(a) (b) (c) 水の全量を一括仕込 140℃ 10分間

【0137】

【表7】

(24) 特開平6-239912

比較例	ビニル系単量体 (a)		過酸化水素 (b) (60%水溶液)	過酸化水素分解促進剤 (c)		溶媒あるいは添加剤		重合装置	重合方法
	種類	使用量 (部)		種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)		
4	アクリル酸エチル	100	5.0	—	—	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	1.8	フラスコパッチ重合	(a)(b) 添加剤の全量を一括仕込 140℃ 10分間
5	メタクリル酸メチル	100	4.8	—	—	ジブチルアミン	0.7	管型反応器	(a) アミンの混合物と(b) を連続供給 140℃ 平均滞留時間 30分
6	スチレン	100	4.6	—	—	トリブチルアミン	1.0	管型反応器	(a) アミンの混合物と(b) を連続供給 140℃ 平均滞留時間 30分

【0138】 * * 【表8】

比較例	重合率 (%)	数平均分子量 Mn	平均末端水酸基数 Fn (OH)	ゲル分率 (%)	比較用重合体 No.
1	78	46000	0.9	27	(1)
2	80	16000	0.8	10	(2)
3	87	49000	0.5	5	(3)
4	57	36000	1.2	48	(4)
5	3	5400	0.9	10	(5)
6	14	5100	1.1	12	(6)

【0139】

【発明の効果】 この発明の製造方法によれば、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル等の有極性のビニル系単量体も含めた幅広いビニル系単量体から、両末端に水酸基を有する重合体（重合体A）を、確実に、安価で簡便に、しかも効率よく得ることができる。

【0140】 この製造方法により得られる重合体Aは、

両末端に水酸基を有することにより、それ自身、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂などの各種樹脂の原料もしくは添加剤として、または重合体のままで、塗料（粉体、ハイソリッド、低温硬化等）、弾性壁材、塗膜防水材、粘着剤、床材、粘着性付与剤、接着剤、バインダー（磁気記録媒体、インキバインダー、鋳物バインダー、焼成レンガバインダー、グラフト材、マイクロカプセル、グラスファイバーサイジン

(25)

特開平6-239912

47

グ等)、シーリング材、ウレタンフォーム(硬質、半硬質、軟質)、ウレタンRIM、UV・EB硬化樹脂、熱硬化型エラストマー、熱可塑性エラストマー、マイクロセルラー、繊維加工剤、可塑剤、吸音材料、制振材料、界面活性剤、ゲルコート剤、人工大理石用樹脂、人工大理石用耐衝撃性付与剤、インキ用樹脂、フィルム(ラミネート接着剤、保護フィルム等)、合わせガラス用樹脂、反応性希釈剤、各種成型材料、弾性繊維、人工皮革、合成皮革等の用途に非常に有用であるとともに、両末端の尿酸基を適当な方法により反応させることにより、尿酸基以外の官能基(例えば、ビニル基などの重合性不飽和基、ホルミル基、アミノ基、カルボキシ基、エチニル基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシリル基、ヒドロシリル基、メルカプト基、オキサゾリン基、マレイミド基、アズラクトン基、ラクトン基、臭素、塩素など)を両末端に有する重合体へ容易に変換することが可能である。この重合体も大変有用である。例えば、両末端にカルボキシ基を有する重合体(重合体C)は、エポキシ接着剤の耐衝撃性付与剤として大変有効である。また、重合体Aの末端尿酸基にエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを複数個付加させることにより、界面活性剤、ウレタンフォーム、セメント減水剤、相溶化剤などの原料となる。

【0141】この発明の製造方法により得られる重合体Aは、必ず両末端に尿酸基を持つため容易に熱可塑性樹脂にすることができるので、熱可塑性の水性塗料の原料として用いることができる。また、重合体Aは、分子量が小さくても、必ず両末端に尿酸基を持つため、水に対する分散性または溶解性に優れ且つ耐水性等の良好な塗膜物性を有する水性の硬化性塗料(たとえば、水性2液ウレタン樹脂系塗料等)の原料として用いることができる。

【0142】重合体Aは、前述のように、必ず両末端に尿酸基を持つため容易に熱可塑性樹脂にすることができるので、熱可塑性の水性接着剤の原料として用いることもできる。また、重合体Aは、分子量が小さくても、必ず両末端に尿酸基を持つため、水に対する分散性または溶解性に優れ且つ耐水性等の良好な接着物性を有する水性の硬化性接着剤の原料として用いることができる。

【0143】重合体Aは、エポキシ樹脂系塗料の曲げ加工性向上用添加剤としても有効である。特に、分子量1000~5000のエポキシ樹脂をメラミン樹脂で架橋するPCM(プレコートメタル)の曲げ加工性向上用添加剤として大変有効である。この発明の製造方法により得られる重合体Aと、尿酸基と反応可能な官能基を1分子中に2個以上有する多官能化合物(z)とを必須成分として含む組成物(組成物A)は、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂などの各種樹脂、各種ブロックポリマー、塗料(粉体、ハイソリッド、低温硬化等)、弾性壁材、塗膜防水材、粘着剤、床

48

材、粘着性付与剤、接着剤、バインダー(磁気記録媒体、インキバインダー、鋳物バインダー、焼成レンガバインダー、グラフト材、マイクロカプセル、グラスファイバーサイジング等)、シーリング材、ウレタンフォーム(硬質、半硬質、軟質)、ウレタンRIM、UV・EB硬化樹脂、熱硬化型エラストマー、熱可塑性エラストマー、マイクロセルラー、繊維加工剤、可塑剤、吸音材料、制振材料、界面活性剤、ゲルコート剤、人工大理石用樹脂、人工大理石用耐衝撃性付与剤、インキ用樹脂、フィルム(ラミネート接着剤、保護フィルム等)、合わせガラス用樹脂、反応性希釈剤、各種成型材料、弾性繊維、人工皮革、合成皮革等の原料として、また、各種樹脂添加剤およびその原料等に用いられた場合、柔軟で強靱な機械物性を有するのみでなく、重合体Aの主鎖を構成する単量体成分(a)の種類によっては、非常に良好な透明性、耐候性、耐水性、耐加水分解性、耐薬品性などの物性も遺憾なく発揮し、非常に良好な物性を示す。

【0144】例えば、重合体Aとして重量平均分子量がおよそ1000~10000程度の低分子量のものを用い、これを、2官能イソシアネート化合物などとの組み合わせにより、基材に塗布後に、鎖延長させ、粘着剤として用いた場合、官能基を有するビニル系単量体を共重合させて得られた従来の重合体を用いた場合(通常、重量平均分子量が10000以上のものが用いられる)に比べて、粘着剤組成物の粘度が低く、そのため、溶剤の使用量が減らせる、作業性が良くなるなど、従来の粘着剤組成物にはなかった画期的な効果を持った粘着剤組成物が得られる。

【0145】前記組成物Aを接着剤組成物用途に用いる場合、この組成物は、必須成分の一つとして、重合体Aを含んでいるため、官能基を有するビニル系単量体を共重合させて得られたアクリル系の重合体を用いた場合に比べて、同等の接着性能を出す場合、接着剤組成物の粘度が低く、そのため、溶剤の使用量が減らせる、作業性が良くなるなど、従来の接着剤組成物にはなかった効果が得られる。また、この発明の組成物を用いた接着剤は、現在用いられているポリエーテルポリオールを用いた接着剤と比べて耐熱性が優れているとともに、現在用いられているポリエステルポリオールを用いた接着剤と比べると耐加水分解性が優れている。

【0146】組成物Aをウレタンフォーム用途に用いる場合、重合体Aを、従来公知のイソシアネート化合物などと組み合わせるため、柔軟性、耐候性、耐熱性、耐水性、耐薬品性、反発弾性率において従来のウレタンフォーム組成物にはなかった効果が得られる。また、組成物Aを用いたウレタンフォームは、現在用いられているポリエーテルポリオールを用いたウレタンフォームと比べて耐熱性が優れており、現在用いられているポリエステルポリオールを用いたウレタンフォームと比べると耐加水分解性が優れている。

(26)

特開平6-239912

49

【0147】組成物Aをシーリング材用途に用いる場合、重合体Aを、従来公知のイソシアネート化合物などと組み合わせる事により、柔軟かつ強靱で、耐候性、耐熱性、耐水性、耐薬品性、反発弾性率において従来のシーリング材組成物にはなかった効果が得られる。また、この発明の組成物を用いたシーリング材は、現在用いられているポリエーテルポリオールを用いたシーリング材と比べて耐熱性が優れている。

【0148】重合体Aを、1分子中に水酸基と反応可能な官能基と重合性不飽和基との2種類の反応性基を併せて有する化合物(h)と反応させて得られる、両末端に重合性不飽和基を有する重合体(重合体B)に加えて、1分子中に重合性不飽和基を少なくとも1個有するビニル系単量体を必須成分として含む組成物をゲルコート樹脂組成物、人工大理石用樹脂組成物、合わせガラス用樹脂組成物等に用いた場合、成型時の反収縮が小さく、作業時の粘度が低く、作業性がよく、また、硬化物の硬度が大きく、強靱で耐候性のよい樹脂が得られる。

【0149】前記の人工大理石用樹脂組成物から得られる人工大理石は、耐熱性、耐候性に優れるとともに、前記重合体Bを用いることにより、本組成物は成型時の重合による収縮が小さいので、成型時にクラックが発生するなどの問題が解決される。また、重合体の末端で架橋構造に組み込まれるため、重合体主鎖にゴム成分を用いることにより、成型物の可とう性を大幅に向上させ、耐衝撃性の極めて良好な成型物を得ることができる。また、同様の理由で、切削加工時の欠けなどもなく、切削加工性も良好なものである。

【0150】さらに、重合時の重合収縮を抑え、成型物に可とう性を与えるために、従来より行われていた重合性不飽和基を有さない熱可塑性ポリマーを添加した場合と異なり、添加する重合体が両末端に重合性不飽和基を有するため、成型後も架橋構造に組み込まれるので、添加量を増やしても、耐熱性が低下するなどの問題も生じず、また、可とう性も十分に付与される。

【0151】重合体Aを、多官能イソシアネート化合物(e)と反応させて得られるポリウレタン、ならびに、重合体Aを、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物(g)と反応させて得られるポリエステルは、成型材料に用いた場合、柔軟で強靱な機械物性を有するのみでなく、重合体Aの主鎖を構成するビニル系単量体成分(a)の種類によっては、非常に良好な透明性、耐候性、耐水性、耐加水分解性、耐油性、耐薬品性

50

などの物性も遺憾なく発揮し、非常に良好な物性を示す非常に有用なものである。

【0152】重合体Aを、水酸基と反応可能な官能基とカルボキシル基との2つの反応性基を1分子中に併せて有する化合物(i)および/または酸無水物と反応させて得られる、両末端にカルボキシル基を有する重合体(重合体C)は、その主鎖を構成するビニル系単量体(a)の種類を任意に選択することにより、水酸基を有する重合体Aと同様に、透明性、耐候性、耐水性、耐加水分解性、耐薬品性を有し、また、重合体Cから誘導されるポリエステルなどの各種樹脂は、非常に伸びがあり(曲げ加工性が良く)かつ強靱であるという特性を発揮することから、塗料、粘接着剤、各種成型材料、樹脂改質材(耐衝撃性付与材)、制振材料、弾性壁材、床材、繊維加工材、UV・EB硬化樹脂等の原料として有用なものである。さらに、この重合体Cは、水酸基末端では用いることが難しかったエポキシ樹脂の硬化剤および添加剤などにも用いることができるという特徴を有する。

【0153】次に、重合体Cと、カルボキシル基と反応可能な官能基を1分子中に2個以上有する化合物(j)とを必須成分として含むことを特徴とする樹脂組成物は、その主鎖を構成するビニル系単量体(a)の種類を任意に選択することにより、重合体Aを必須成分として含む前述の組成物Aと同様に、透明性、耐候性、耐水性、耐加水分解性、耐薬品性を有し、また、重合体Cを含む組成物から誘導されるポリエステルなどの各種樹脂は、非常に伸びがあり(曲げ加工性が良く)かつ強靱であるという特性を発揮することから、塗料、粘接着剤、各種成型材料、樹脂改質材(耐衝撃性付与材)、制振材料、弾性壁材、床材、繊維加工材、UV・EB硬化樹脂等の原料として有用なものである。さらに、この重合体Cを含む組成物は、水酸基末端では用いることが難しかったエポキシ樹脂組成物に用いることができるという特徴を有する。

【0154】重合体Cを必須成分として含むことを特徴とするエポキシ樹脂組成物では、重合体Cをゴム成分としてエポキシ樹脂に添加する事により靱性が改善されるとともに、耐熱性と耐候性において従来のエポキシ樹脂組成物にはなかった効果が得られる。つまり、この発明の重合体Cを用いたエポキシ樹脂組成物は、現在用いられているポリブタジエンポリオールやポリブタジエン/アクリロニトリルポリオールを添加したエポキシ樹脂組成物と比べて耐熱性と耐候性が優れている。

(27)

特開平6-239912

【手続補正書】

【提出日】平成6年3月28日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】この発明で使用される両親媒性化合物(d)は、過酸化水素(b)とビニル系単量体(a)の両方に対して親和性を有し、過酸化水素(b)(通常は水溶液として用いられる)とビニル系単量体(a)との接触面積を増やすことにより、重合を促進することのできる化合物である。この両親媒性化合物(d)としては、特に限定はされないが、たとえば、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル等の鎖状エーテル類；エチレングリコールジエチルエーテル等のエチレングリコールジエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げられる。これらの中でも、ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル等の各種エーテル類等が好ましい。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0119

【補正方法】変更

【補正内容】

【0119】続いて、トルエン/水系の抽出溶媒を用いて、この重合体を含む反応混合物から重合体を抽出分離し、重合体を含むトルエン溶液を得た。トルエンを留去し、さらに減圧下、45℃で乾燥させることにより、精製された重合体〔14〕を得た。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0120

【補正方法】変更

【補正内容】

【0120】精製後の重合体〔14〕について、数平均分子量(M_n)、平均末端水酸基数(F_n(OH)) (モル/重合体1モル)およびゲル分率(%)を求め、それらの結果を、実施例1と同様にして求めた重合率と

ともに後記表5に示した。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0121

【補正方法】変更

【補正内容】

【0121】－実施例15－

実施例1において、ビニル系単量体(a)、過酸化水素(b)、過酸化水素分解促進剤(c)および両親媒性化合物(d)の種類、比率を後記表4に示した通りとした以外は、実施例1と同様の手法で重合反応を行った。続いて、実施例1と同様の手法で、精製された重合体〔15〕を得た。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0122

【補正方法】変更

【補正内容】

【0122】精製後の重合体〔15〕について、数平均分子量(M_n)、平均末端水酸基数(F_n(OH)) (モル/重合体1モル)およびゲル分率(%)を求め、それらの結果を、実施例1と同様にして求めた重合率とともに後記表5に示した。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0123

【補正方法】変更

【補正内容】

【0123】－比較例1－

実施例1において、過酸化水素分解促進剤(c)を用いない以外は実施例1と同様にして、後記表6に示した比率で重合を行い、比較用重合体〔1〕を得た。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0133

【補正方法】変更

【補正内容】

【0133】

【表3】

(28)

特開平6-239912

実施例	ビニル系単量体 (a)		過酸化水素 (b) (60%水溶液)	過酸化水素分解促進剤 (c)		両親媒性化合物 (d)		重合装置	重合方法
	種類	使用量 (部)	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)		
11	アクリル酸ブチル	100	3.9	ピリジン	0.3	—	—	フラスコ パッチ重合	(a) (b) (c) の全量を一括仕込 140℃ 30分間
12	アクリル酸2-エチルヘキシル	74	3.2	カルバゾール	0.6	—	—	KRCニード	(a) (c) の混合物と (b) を連続供給 100℃ 平均滞留時間 30分
	スチレン	24							
	アクリロニトリル	2							
13	アクリル酸ブチル	100	3.1	—	—	ジオキサン	2.9	フラスコ パッチ重合	(a) (b) (d) の全量を一括仕込 140℃ 10分間
14	アクリル酸ブチル	100	15	—	—	ジオキサン	2.9	フラスコ パッチ重合	(a) (b) (d) の全量を一括仕込 140℃ 共沸脱 水下 60分間

【手続補正8】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0134

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0134】

【表4】

(29)

特開平6-239912

実施例	ビニル系単量体 (a)		過酸化水素 (b) (60%水溶液)	過酸化水素分解促進剤 (c)		両親媒性化合物 (d)		重合装置	重合方法
	種類	使用量 (部)	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)		
15	アクリル酸ブチル	100	3.9	ドデシルベンゼンスルホン酸	1.4	ジオキサン	3.6	フラスコ パッチ重合	(a) (b) (c) (d) の全量 を—括 仕込 140℃ 10分間

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0135

【補正方法】変更

【補正内容】

【0135】

【表5】

実施例	重合率 (%)	数平均分子量 M _n	平均末端水酸基数 F _n (OH)	ゲル分率 (%)	重合体 No.
1	96	13000	2.0	91	(1)
2	95	25000	2.0	90	(2)
3	97	15000	2.0	85	(3)
4	92	31000	1.9	96	(4)
5	90	36000	1.8	81	(5)
6	98	6800	2.0	92	(6)
7	92	35000	1.9	94	(7)
8	89	14000	1.8	89	(8)
9	85	59000	1.8	91	(9)
10	79	42000	1.7	92	(10)
11	78	14000	2.0	85	(11)
12	82	48000	1.7	83	(12)
13	82	88000	1.5	80	(13)
14	85	11000	1.6	82	(14)
15	89	11000	2.0	90	(15)

フロントページの続き

(72)発明者 池内 博之

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒中央研究所内

(72)発明者 田村 文秀

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒中央研究所内